

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-340273

(43)Date of publication of application : 02.12.2003

(51)Int.Cl.

B01J 19/24  
C01B 3/32  
// H01M 8/06  
H01M 8/10

(21)Application number : 2002-156876

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.2002

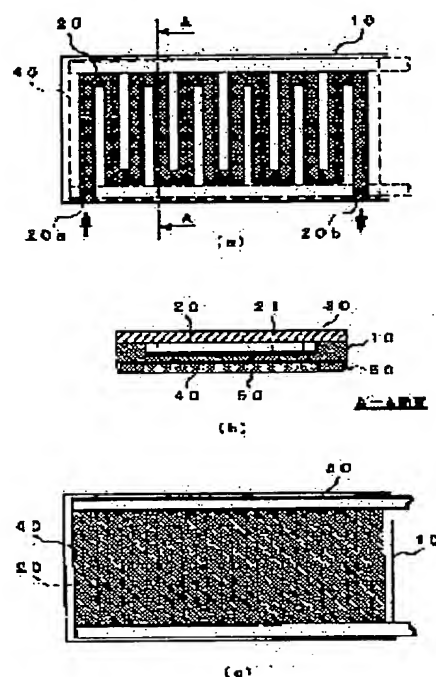
(72)Inventor : TAKEYAMA HIROYUKI

## (54) CHEMICAL REACTION APPARATUS, FUEL CELL SYSTEM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a chemical reaction apparatus wherein a thin film heater used in a microreactor and a protective film covering heater wiring are well flattened, and a manufacturing method capable of enhancing the surface flatness of a substrate in a protective film forming process.

**SOLUTION:** The microreactor is equipped with a reaction flow passage 20 formed on one surface of a main substrate 10, a closing substrate 30 bonded to the main substrate 10 so as to close the open end of the reaction flow passage 20, the protective thin film heater 40 formed to the other surface side of the main substrate 10 corresponding to the forming region of the reaction flow passage 20, the heater wiring 50 laminated and formed on the thin film heater 40 and the protective film 60 comprising a coating film obtained by applying a protective film forming material to at least the region including the heater wiring 50 and the thin film heater 40 to hold the same to a constant temperature in a flattening process to flatten the surface of the coating layer and evaporating a solvent in a solvent evaporation process and subsequently accelerating the film forming reaction in the film forming reaction process and baking the formed film in a baking process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-340273

(P2003-340273A)

(43) 公開日 平成15年12月2日 (2003.12.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

B 0 1 J 19/24

B 0 1 J 19/24

A 4 G 0 7 5

C 0 1 B 3/32

C 0 1 B 3/32

A 4 G 1 4 0

// H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G 5 H 0 2 6

8/10

8/10

5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-156876(P2002-156876)

(22) 出願日 平成14年5月30日 (2002.5.30)

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72) 発明者 竹山 啓之

東京都青梅市今井3-10-6 カシオ計算  
機株式会社青梅事業所内

(74) 代理人 100096699

弁理士 鹿嶋 英實

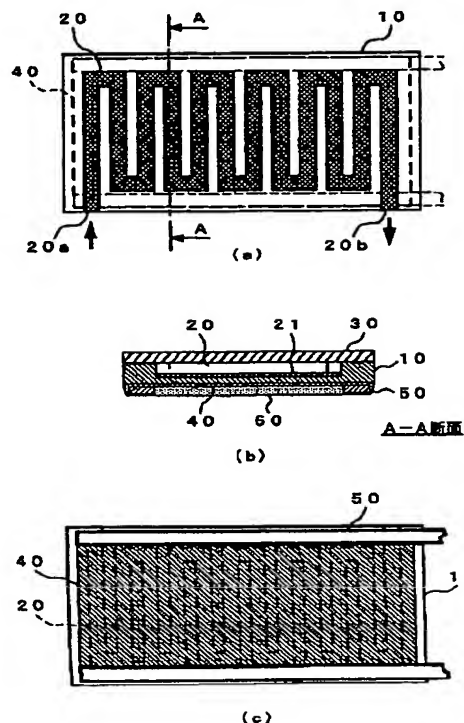
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学反応装置及び燃料電池システム並びにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロリアクタに用いる薄膜ヒータ及びヒータ配線を被覆する保護膜が良好に平坦化された化学反応装置を提供するとともに、該保護膜の形成工程において、基板表面の平坦性を向上させることができる製造方法を提供する。

【解決手段】 マイクロリアクタは、主基板10の一面側に形成された反応流路20と、反応流路の開放端を閉止するように主基板10に接合された閉止基板30と、主基板10の他面側に、上記反応流路20の形成領域に対応して形成された薄膜ヒータ40と、薄膜ヒータ40上に積層形成されたヒータ配線50と、少なくとも、上記ヒータ配線50及び薄膜ヒータ40を含む領域に、保護膜形成材料を塗布し、平坦化工程で定温保持して表面を平坦化した後、溶剤蒸発工程で溶剤を蒸発させた後、膜形成反応工程にて膜形成反応を促進させ、焼成工程にて焼処理して得られる被覆膜からなる保護膜60と、を備えて構成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも連続的に形成された反応流路を有し、該反応流路内で第 1 の流体物質を第 2 の流体物質に変換する化学反応を生じる化学反応装置において、少なくとも、前記反応流路を含む領域に対応して形成され、前記反応流路に所定の熱量を供給する温度調整層と、

該温度調整層の所定の領域に形成され、前記温度調整層において前記熱量を発生させるための電力を供給する配線層と、

前記配線層あるいは前記温度調整層の積層高さを基準として、少なくとも、前記温度調整層を含む領域に所定の平坦性を有するように形成された絶縁性の保護膜と、を備えることを特徴とする化学反応装置。

【請求項 2】 前記保護膜は、前記温度調整層及び前記配線層を含む領域に塗布した所定の保護膜形成材料に対して、

少なくとも、第 1 の温度で第 1 の時間保持して前記保護膜形成材料の表面を平坦にした後、

前記第 1 の温度から第 2 の温度へ第 1 の温度上昇率で昇温して前記保護膜形成材料の溶剤を蒸発させる第 1 の昇温領域と、

前記第 2 の温度から第 3 の温度へ第 2 の温度上昇率で昇温して膜形成反応を生じさせる第 2 の昇温領域と、を有して得られたものであり、前記第 1 の温度上昇率は前記第 2 の温度上昇率より小さいことを特徴とする請求項 1 記載の化学反応装置。

【請求項 3】 前記保護膜は、更に、第 4 の温度で第 2 の時間保持して焼成することにより得られたものであることを特徴とする請求項 2 記載の化学反応装置。

【請求項 4】 前記第 1 の昇温領域は、少なくとも、前記第 1 の温度上昇率より小さい第 3 の温度上昇率で昇温する第 3 の昇温領域と、

前記第 1 の温度上昇率より大きい第 4 の温度上昇率で昇温する第 4 の昇温領域と、を有することを特徴とする請求項 2 記載の化学反応装置。

【請求項 5】 前記第 1 の温度は室温乃至 30℃程度の温度であり、前記第 2 の温度は 145℃乃至 155℃程度の温度であることを特徴とする請求項 2 記載の化学反応装置。

【請求項 6】 前記第 1 の時間は少なくとも 5 分であり、前記第 1 の温度上昇率は、45℃の昇温に少なくとも 5 分かかる程度の温度上昇率であり、前記第 2 の温度上昇率は、50℃の昇温に少なくとも 5 分かかる程度の温度上昇率であることを特徴とする請求項 2 記載の化学反応装置。

【請求項 7】 前記第 4 の温度は 345℃乃至 355℃程度の温度であることを特徴とする請求項 3 記載の化学反応装置。

【請求項 8】 前記第 2 の時間は少なくとも 30 分であ

ることを特徴とする請求項 3 記載の化学反応装置。

【請求項 9】 前記保護膜は、前記配線層あるいは前記温度調整層の積層高さを基準として、概ね 1 μm 以下の平坦性を有していることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 10】 前記温度調整層は、所定の発熱特性を有する抵抗体層であり、前記配線層は、前記温度調整層上に所定の配線パターン形状を有し、少なくとも第 1 の導電性配線層及び第 2 の導電性配線層を積層して形成された積層配線であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 11】 前記温度調整層は、タングステンを含有する合金からなることを特徴とする請求項 10 記載の化学反応装置。

【請求項 12】 前記第 1 の導電性配線層は、金、銅、金を含有する合金、及び、銅を含有する合金の中から選択された材料からなり、前記第 2 の導電性配線層は、タングステン、モリブデン、タンタル、タングステンを含有する合金、モリブデンを含有する合金、タンタルを含有する合金の中から選択された材料からなることを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の化学反応装置。

【請求項 13】 前記反応流路は、第 1 の基板の一面側に所定の流路形状を有する溝部が形成され、前記第 1 の基板の一面側に第 2 の基板の一面側を接合して前記溝部の開放端を閉止することにより構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 14】 前記温度調整層、前記配線層及び前記保護膜は、前記第 1 の基板の他面側に形成されていることを特徴とする請求項 13 記載の化学反応装置。

【請求項 15】 前記温度調整層、前記配線層及び前記保護膜は、前記第 2 の基板の他面側に形成されていることを特徴とする請求項 13 記載の化学反応装置。

【請求項 16】 前記化学反応装置は、少なくとも、前記第 1 の基板及び第 2 の基板が微小基板からなり、前記反応流路がマイクロオーダーの微細化された流路形状を有して形成されていることを特徴とする請求項 13 乃至 15 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 17】 前記化学反応装置は、前記反応流路が個別に形成された複数の反応領域を有し、該各反応領域ごとに互いに異なる化学反応を生じるように構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 18】 前記化学反応装置は、前記反応流路内の少なくとも一部に所定の触媒層が設けられ、前記温度調整層から前記触媒層に供給される所定の熱量に基づいて、吸熱又は発熱を伴う前記化学反応を生じることにより、前記第 1 の流体物質から前記第 2 の流体物質を生成することを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 19】 前記第 1 の流体物質は、アルコール系の気体燃料と酸素を含む混合ガスであり、前記第 2 の流体物質は、水素ガスであって、前記化学反応装置は、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で水蒸気改質反応を生じることにより、前記第 1 の流体物質から前記第 2 の流体物質を生成することを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 20】 前記第 1 の流体物質は、アルコール系の液体燃料又は水であり、前記第 2 の流体物質は、前記第 1 の流体物質が気化した燃料ガス又は水蒸気であって、前記化学反応装置は、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で気化反応を生じることにより、前記第 1 の流体物質から前記第 2 の流体物質を生成することを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 21】 前記第 1 の流体物質は、一酸化炭素ガスと酸素を含む混合ガスであり、前記第 2 の流体物質は、水素ガス及び二酸化炭素ガスであって、前記化学反応装置は、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で水性シフト反応及び選択酸化反応を生じることにより、前記第 1 の流体物質から前記第 2 の流体物質を生成することを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載の化学反応装置。

【請求項 22】 少なくとも、連続的に形成された反応流路と、前記反応流路を含む領域に対応して形成され、前記反応流路に所定の熱量を供給する温度調整層と、該温度調整層の所定の領域に形成され、前記温度調整層において前記熱量を発生させるための電力を供給する配線層と、該配線層あるいは前記温度調整層の積層高さを基準として、少なくとも、前記温度調整層を含む領域に所定の平坦性を有するように形成された絶縁性の保護膜と、を備え、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で水蒸気改質反応を生じることにより、前記反応流路内でアルコール系の気体燃料と酸素を含む混合ガスを水素ガスに変換する化学反応を生じる化学反応装置と、前記化学反応装置によって生成された水素と酸素とを反応させて発電を行う燃料電池と、を備えることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 23】 少なくとも連続的に形成された反応流路を有し、該反応流路内で第 1 の流体物質を第 2 の流体物質に変換する化学反応を生じる化学反応装置の製造方法において、少なくとも、前記反応流路を含む領域に対応して形成された温度調整層、及び、該温度調整層の所定の領域に形

成された配線層を含む領域に、所定の保護膜形成材料を塗布する工程と、

第 1 の温度で第 1 の時間保持して、塗布された前記保護膜形成材料の表面を平坦化する工程と、

前記第 1 の温度から第 2 の温度に第 1 の温度上昇率で昇温させて前記保護膜形成材料内の溶剤を蒸発させる工程と、

前記第 2 の温度から第 3 の温度へ第 2 の温度上昇率で昇温して膜形成反応を生じさせる工程と、を含み、前記第 1 の温度上昇率は前記第 2 の温度上昇率より小さいことを特徴とする化学反応装置の製造方法。

【請求項 24】 更に、第 4 の温度で第 2 の時間保持して焼成する工程を含むことを特徴とする請求項 23 記載の化学反応装置の製造方法。

【請求項 25】 前記保護膜形成材料内の溶剤を蒸発させる工程は、

少なくとも、前記第 1 の温度上昇率より小さい第 3 の温度上昇率で昇温する工程と、

前記第 1 の温度上昇率より大きい第 4 の温度上昇率で昇温する工程と、を有することを特徴とする請求項 23 記載の化学反応装置の製造方法。

【請求項 26】 前記第 1 の温度は室温乃至 30℃程度の温度であり、前記第 2 の温度は 145℃乃至 155℃程度の温度であることを特徴とする請求項 23 記載の化学反応装置の製造方法。

【請求項 27】 前記第 1 の時間は少なくとも 5 分であり、前記第 1 の温度上昇率は、45℃の昇温に少なくとも 5 分かかる程度の温度上昇率であり、前記第 2 の温度上昇率は、50℃の昇温に少なくとも 5 分かかる程度の温度上昇率であることを特徴とする請求項 23 記載の化学反応装置の製造方法。

【請求項 28】 前記第 4 の温度は 345℃乃至 355℃程度の温度であることを特徴とする請求項 24 記載の化学反応装置の製造方法。

【請求項 29】 前記第 2 の時間は、少なくとも 30 分であることを特徴とする請求項 24 記載の化学反応装置の製造方法。

【請求項 30】 前記保護膜形成材料を塗布する工程は、酸化物系あるいは窒化物系の保護膜形成材料をスピンコート法により塗布することを特徴とする請求項 23 又は 29 記載の化学反応装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学反応装置及び燃料電池システム並びにその製造方法に関し、特に、微小基板に形成された反応流路における触媒反応により、水素ガス等の所望の流体物質の生成が可能な化学反応装置及びそれを有した燃料電池システム、並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、化学反応工学の分野においては、流体化された混合物質を反応流路（チャネル）内に設けられた触媒による化学反応（触媒反応）により、所望の流体物質を生成する化学反応装置（「流路反応器」、又は、「チャネルリアクタ」ともいう）が知られている。

【0003】近年、このような化学反応装置の技術分野に、集積回路等の半導体デバイス製造分野等で蓄積された微細加工技術（マイクロテクノロジー）をはじめとする、いわゆる、マイクロマシン製造技術を適用して、例えば、単一のシリコンチップ上の微小空間にミリメートルオーダー又はミクロンオーダーの混合器や反応流路、分析器等の各種機能要素を集積化したマイクロリアクタ（又は、「マイクロチャネルリアクタ」ともいう）の研究開発が活発に行われている。

【0004】ここで、マイクロリアクタにおける主要な構成である反応流路部について、図12を参照して簡単に説明する。マイクロリアクタの反応流路部は、概略、図12（a）、（b）、（c）に示すように、シリコン等の微小な主基板10pの一面側にフォトエッチング技術等を用いて、例えば、ミクロンオーダーの幅及び深さを有する溝部からなる反応流路（マイクロチャネル）20pを形成し、該反応流路20pの内壁面（側壁面あるいは底面；ここでは、底面）に所定の触媒21pを付着形成した後、該主基板10pの一面側に、上記反応流路20pの開放部（上記溝部の開放端）を閉止するようにガラス等の閉止基板30pを接合した構成を有している。

【0005】特に、マイクロリアクタにおける化学反応（触媒反応）が特定の熱条件による吸熱反応を伴う場合には、化学反応時に反応流路20p（詳しくは、触媒21p）に特定の熱量を供給するために、例えば、図12（b）、（c）に示すように、主基板10pの他面側（閉止基板30pとの接合面とは反対側）に、上記反応流路20pの形状（形成領域）に対応して、例えば蛇行した形状にパターンニング形成された発熱抵抗体等からなる薄膜ヒータ40pと、該薄膜ヒータ40pの上層であって、例えば、薄膜ヒータ40pの平面形状の両端部に沿って形成されたヒータ配線50pを備えた構成が適用される。ここで、図中、51pは、図示を省略したヒータ電源と電気的に接続するための電極パッドであって、例えば、ヒータ配線50の端部等の所定の位置に設けられる。

【0006】なお、図12（a）、（c）においては、反応流路20p及び薄膜ヒータ40pの形状を明確にするために、便宜的にハッチングを施して示した。また、図12においては、マイクロリアクタ（化学反応装置）の側部に反応流路20pへの流体物質の導入部20a及び排出部20bを設けた構成を示したが、主基板10p又は閉止基板30pに対して垂直方向（すなわち、図12（a）、（c）において、紙面に垂直方向）に上記導

入部20a及び排出部20bが設けられた構成であつてもよい。

【0007】このような概略構成を有するマイクロリアクタにおいて、例えば、メタノールと水からなる原料物質を気化した流体物質（混合ガス）を上記反応流路20pの導入部20a側から導入するとともに、図示を省略したヒータ電源により薄膜ヒータ40pに所定の電圧を印加して加熱し、反応流路20pが所定の温度となるように熱エネルギーを供給することにより、反応流路20p内に付着形成された触媒21pによる吸熱触媒反応が生じて、水素ガスと少量の二酸化炭素等が生成され（メタノール水蒸気改質反応）、反応流路20pの排出部20bから排出される。なお、メタノール等のアルコール系原料から上述したような水蒸気改質反応により水素ガスを生成する技術は、近年、実用化に向けての研究開発が目覚ましい燃料改質型の燃料電池システムにおける燃料（水素）供給装置にも適用される技術である。

【0008】そして、このようなマイクロリアクタにおいては、反応流路の構成を微細化することにより、次に示すような種々の利点が得られるという特徴を有している。

（1）反応流路における反応容積が小さくなるので、反応流路及びヒータ間の表面積と反応流路の体積との比（表面積／体積比）が高くなり、触媒反応時の熱伝導特性が向上して、上述したような化学反応の反応効率が改善されるという利点がある。

【0009】（2）また、反応流路の径（断面形状のサイズ）が小さくなるので、混合物質を構成する反応分子の拡散混合時間が短くなり、反応流路内における触媒反応の進行速度（反応速度）が向上するという利点がある。

（3）さらに、マイクロリアクタ自体が小型であるので、大型炉を製造するときに適用されるような、小型実験炉での検証結果に合わせた段階的なスケールアップ（装置規模の大型化や流体物質の生成能力の向上）に伴う煩雑な反応工学的な検討が不要になるという利点がある。なお、マイクロリアクタの具体的な構成例については、後述する発明の実施の形態において詳しく説明する。

【0010】ところで、上述したようなマイクロリアクタに適用される薄膜ヒータ40p及びヒータ配線50pの要部断面構造は、例えば、図13に示すように、シリコン等の主基板10pの他面側（図13では上面側；図12（b）では下面側に相当）の所定の領域に、酸化物や窒化物等の抵抗体材料からなる薄膜ヒータ40pが設けられ、該薄膜ヒータ40pの所定の領域（図12においては、薄膜ヒータ40pの端部に沿って）上に低抵抗の配線材料からなるヒータ配線50pが積層され、少なくともヒータ配線50p及び薄膜ヒータ40pを被覆（図13においては、主基板10p上も被覆）して保護

する絶縁性の保護膜 60p が設けられた構成を有している。

【0011】ここで、主基板 10p の特定の面（薄膜ヒータ 40p やヒータ配線 50p が形成された面）に、上述したような保護膜 60p を形成する場合、従来においては、保護膜 60p は、電気的な絶縁及び機械的な保護を目的として形成されているに過ぎず、ヒータ配線 50p 及び薄膜ヒータ 40p 上に略一定の厚さに形成されていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マイクロリアクタにおいて、ヒータ配線及び薄膜ヒータ上に上述のような保護膜が形成されている場合、このようなマイクロリアクタを、例えば、他の周辺部材へ接合する場合や複数のマイクロリアクタ相互を積層化する場合等に、薄膜ヒータ及びヒータ配線の形成面が平坦でないため、各構成間に無駄な隙間が発生して、薄膜ヒータから上記反応流路以外の領域や空間へ放出される熱エネルギーが増加して、熱伝導効率が低下する。更には、上記保護膜の上層にさらに配線層等を形成する場合に、当該配線層等に膜厚のパラツキや断線等が発生することがある、という問題を有していた。

【0013】そこで、本発明は、上述した問題点に鑑み、特に、マイクロリアクタに用いる薄膜ヒータ及びヒータ配線を被覆する保護膜が良好に平坦化された化学反応装置及びそれを用いた燃料電池システムを提供するとともに、該保護膜の形成工程において、基板表面の平坦性を向上させることができる化学反応装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項 1 記載の化学反応装置は、少なくとも連続的に形成された反応流路を有し、該反応流路内で第 1 の流体物質を第 2 の流体物質に変換する化学反応を生じる化学反応装置において、少なくとも、前記反応流路を含む領域に対応して形成され、前記反応流路に所定の熱量を供給する温度調整層と、該温度調整層の所定の領域に形成され、前記温度調整層において前記熱量を発生させるための電力を供給する配線層と、前記配線層あるいは前記温度調整層の積層高さを基準として、少なくとも、前記温度調整層を含む領域に所定の平坦性を有するように形成された絶縁性の保護膜と、を備えることを特徴としている。

【0015】請求項 2 記載の化学反応装置は、請求項 1 記載の化学反応装置において、前記保護膜は、前記温度調整層及び前記配線層を含む領域に塗布した所定の保護膜形成材料に対して、少なくとも、第 1 の温度で第 1 の時間保持して前記保護膜形成材料の表面を平坦にした後、前記第 1 の温度から第 2 の温度へ第 1 の温度上昇率で昇温して前記保護膜形成材料の溶剤を蒸発させる第 1 の昇温領域と、前記第 2 の温度から第 3 の温度へ第 2 の

温度上昇率で昇温して膜形成反応を生じさせる第 2 の昇温領域を有して得られたものであり、前記第 1 の温度上昇率は前記第 2 の温度上昇率より小さいことを特徴としている。

【0016】請求項 3 記載の化学反応装置は、請求項 2 記載の化学反応装置において、前記保護膜は、更に、第 4 の温度で第 2 の時間保持して焼成することにより得られたものであることを特徴としている。請求項 4 記載の化学反応装置は、請求項 2 記載の化学反応装置において、前記第 1 の昇温領域は、少なくとも、前記第 1 の温度上昇率より小さい第 3 の温度上昇率で昇温する第 3 の昇温領域と、前記第 1 の温度上昇率より大きい第 4 の温度上昇率で昇温する第 4 の昇温領域と、を有することを特徴としている。

【0017】請求項 5 記載の化学反応装置は、請求項 2 記載の化学反応装置において、前記第 1 の温度は室温乃至 30℃程度の温度であり、前記第 2 の温度は 145℃乃至 155℃程度の温度であることを特徴としている。請求項 6 記載の化学反応装置は、請求項 2 記載の化学反応装置において、前記第 1 の時間は少なくとも 5 分であり、前記第 1 の温度上昇率は、45℃の昇温に少なくとも 5 分かかる程度の温度上昇率であり、前記第 2 の温度上昇率は、50℃の昇温に少なくとも 5 分かかる程度の温度上昇率であることを特徴とする。

【0018】請求項 7 記載の化学反応装置は、請求項 3 記載の化学反応装置において、前記第 4 の温度は 345℃乃至 355℃程度の温度であることを特徴としている。請求項 8 記載の化学反応装置は、請求項 3 記載の化学反応装置において、前記第 2 の時間は少なくとも 30 分であることを特徴としている。請求項 9 記載の化学反応装置は、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の化学反応装置において、前記保護膜は、前記配線層あるいは前記温度調整層の積層高さを基準として、概ね 1μm 以下の平坦性を有していることを特徴としている。

【0019】請求項 10 記載の化学反応装置は、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の化学反応装置において、前記温度調整層は、所定の発熱特性を有する抵抗体層であり、前記配線層は、前記温度調整層上に所定の配線パターン形状を有し、少なくとも第 1 の導電性配線層及び第 2 の導電性配線層を積層して形成された積層配線であることを特徴としている。

【0020】請求項 11 記載の化学反応装置は、請求項 10 記載の化学反応装置において、前記温度調整層は、タングステンを含む合金からなることを特徴としている。請求項 12 記載の化学反応装置は、請求項 10 又は 11 記載の化学反応装置において、前記第 1 の導電性配線層は、金、銅、金を含有する合金、及び、銅を含有する合金の中から選択された材料からなり、前記第 2 の導電性配線層は、タングステン、モリブデン、タンタル、タングステンを含む合金、モリブデンを含有す



る合金、タンタルを含有する合金の中から選択された材料からなることを特徴としている。

【0021】請求項13記載の化学反応装置は、請求項1乃至12のいずれかに記載の化学反応装置において、前記反応流路は、第1の基板の一面側に所定の流路形状を有する溝部が形成され、前記第1の基板の一面側に第2の基板の一面側を接合して前記溝部の開放端を閉止することにより構成されていることを特徴としている。請求項14記載の化学反応装置は、請求項13記載の化学反応装置において、前記温度調整層、前記配線層及び前記保護膜は、前記第1の基板の他面側に形成されていることを特徴としている。請求項15記載の化学反応装置は、請求項13記載の化学反応装置において、前記温度調整層、前記配線層及び前記保護膜は、前記第2の基板の他面側に形成されていることを特徴としている。

【0022】請求項16記載の化学反応装置は、請求項13乃至15のいずれかに記載の化学反応装置において、前記化学反応装置は、少なくとも、前記第1の基板及び第2の基板が微小基板からなり、前記反応流路がミクロンオーダーの微細化された流路形状を有して形成されていることを特徴としている。請求項17記載の化学反応装置は、請求項1乃至16のいずれかに記載の化学反応装置において、前記化学反応装置は、前記反応流路が個別に形成された複数の反応領域を有し、該各反応領域ごとに互いに異なる化学反応を生じるように構成されていることを特徴としている。

【0023】請求項18記載の化学反応装置は、請求項1乃至17のいずれかに記載の化学反応装置において、前記化学反応装置は、前記反応流路内の少なくとも一部に所定の触媒層が設けられ、前記温度調整層から前記触媒層に供給される所定の熱量に基づいて、吸熱又は発熱を伴う前記化学反応を生じることにより、前記第1の流体物質から前記第2の流体物質を生成することを特徴としている。

【0024】請求項19記載の化学反応装置は、請求項1乃至18のいずれかに記載の化学反応装置において、前記第1の流体物質は、アルコール系の気体燃料と酸素を含む混合ガスであり、前記第2の流体物質は、水素ガスであって、前記化学反応装置は、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で水蒸気改質反応を生じることにより、前記第1の流体物質から前記第2の流体物質を生成することを特徴としている。

【0025】請求項20記載の化学反応装置は、請求項1乃至18のいずれかに記載の化学反応装置において、前記第1の流体物質は、アルコール系の液体燃料又は水であり、前記第2の流体物質は、前記第1の流体物質が気化した燃料ガス又は水蒸気であって、前記化学反応装置は、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で気化反応を生じることによ

り、前記第1の流体物質から前記第2の流体物質を生成することを特徴としている。

【0026】請求項21記載の化学反応装置は、請求項1乃至18のいずれかに記載の化学反応装置において、前記第1の流体物質は、一酸化炭素ガスと酸素を含む混合ガスであり、前記第2の流体物質は、水素ガス及び二酸化炭素ガスであって、前記化学反応装置は、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で水性シフト反応及び選択酸化反応を生じることにより、前記第1の流体物質から前記第2の流体物質を生成することを特徴としている。

【0027】請求項22記載の燃料電池システムは、少なくとも、連続的に形成された反応流路と、前記反応流路を含む領域に対応して形成され、前記反応流路に所定の熱量を供給する温度調整層と、該温度調整層の所定の領域に形成され、前記温度調整層において前記熱量を発生させるための電力を供給する配線層と、該配線層あるいは前記温度調整層の積層高さを基準として、少なくとも、前記温度調整層を含む領域に所定の平坦性を有するように形成された絶縁性の保護膜と、を備え、少なくとも、前記温度調整層から供給される熱量に基づいて前記反応流路内で水蒸気改質反応を生じることにより、前記反応流路内でアルコール系の気体燃料と酸素を含む混合ガスを水素ガスに変換する化学反応を生じる化学反応装置と、前記化学反応装置によって生成された水素と酸素とを反応させて発電を行う燃料電池と、を備えることを特徴としている。

【0028】請求項23記載の化学反応装置の製造方法は、少なくとも連続的に形成された反応流路を有し、該反応流路内で第1の流体物質を第2の流体物質に変換する化学反応を生じる化学反応装置の製造方法において、少なくとも、前記反応流路を含む領域に対応して形成された温度調整層、及び、該温度調整層の所定の領域に形成された配線層を含む領域に、所定の保護膜形成材料を塗布する工程と、第1の温度で第1の時間保持して、塗布された前記保護膜形成材料の表面を平坦化する工程と、前記第1の温度から第2の温度に第1の温度上昇率で昇温させて前記保護膜形成材料内の溶剤を蒸発させる工程と、前記第2の温度から第3の温度へ第2の温度上昇率で昇温して膜形成反応を生じさせる工程と、を含み、前記第2の温度上昇率は前記第1の温度上昇率および第3の温度上昇率より小さいことを特徴としている。

【0029】請求項24記載の化学反応装置の製造方法は、請求項23記載の化学反応装置の製造方法において、更に、第4の温度で第2の時間保持して焼成する工程を含むことを特徴としている。請求項25記載の化学反応装置の製造方法は、請求項23記載の化学反応装置の製造方法において、前記保護膜形成材料内の溶剤を蒸発させる工程は、少なくとも、前記第1の温度上昇率より小さい第3の温度上昇率で昇温する工程と、前記第1

の温度上昇率より大きい第4の温度上昇率で昇温する工程と、を有することを特徴としている。

【0030】請求項26記載の化学反応装置の製造方法は、請求項23記載の化学反応装置の製造方法において、前記第1の温度は室温乃至30℃程度の温度であり、前記第2の温度は145℃乃至155℃程度の温度であることを特徴としている。請求項27記載の化学反応装置の製造方法は、請求項23記載の化学反応装置の製造方法において、前記第1の時間は少なくとも5分であり、前記第1の温度上昇率は、45℃の昇温に少なくとも5分かかる程度の温度上昇率であり、前記第2の温度上昇率は、50℃の昇温に少なくとも5分かかる程度の温度上昇率であることを特徴としている。

【0031】請求項28記載の化学反応装置の製造方法は、請求項24記載の化学反応装置の製造方法において、前記第4の温度は345℃乃至355℃程度の温度であることを特徴としている。請求項29記載の化学反応装置の製造方法は、請求項24記載の化学反応装置の製造方法において、前記第2の時間は、少なくとも30分であることを特徴としている。請求項30記載の化学反応装置の製造方法は、請求項23又は29記載の化学反応装置の製造方法において、前記保護膜形成材料を塗布する工程は、酸化物系あるいは窒化物系の保護膜形成材料をスピンコート法により塗布することを特徴としている。

【0032】すなわち、本発明に係る化学反応装置及び燃料電池システム並びにその製造方法は、所定の流路形状を有する溝部が設けられた微小な主基板（第1の基板）に、微小な閉止基板（第2の基板）を接合することにより構成される反応流路内で、例えば、アルコール系の気体燃料と酸素の混合ガス（第1の流体物質）から水素ガス（第2の流体物質）を生成する化学反応を生じる化学反応装置であって、反応流路に所定の熱量を供給して上記化学反応を促進又は制御する薄膜ヒータ（温度調整層）と、該薄膜ヒータに電力を供給して所定の熱量を発生させるためのヒータ配線（配線層）と、を備えた構成において、少なくとも、以下の各工程を含む製造方法により、薄膜ヒータ又はヒータ配線の積層高さを基準として、薄膜ヒータ及びヒータ配線の形成領域を被覆、保護するように保護膜を形成したことを特徴としている。

【0033】ここで、本発明に適用される製造方法は、少なくとも、

①酸化物系又は窒化物系の保護膜形成材料（被覆形成用塗布液）を、薄膜ヒータ及びヒータ配線の形成領域を被覆するように塗布する工程

②塗布後、第1の温度（室温程度）で第1の時間（5分以上）保持して塗布された保護膜形成材料の表面を平坦化する工程

③第1の温度から第2の温度（70℃±5℃程度）まで5分以上の時間をかけて温度上昇させ、次いで、5分以

上の時間をかけて第2の温度から第3の温度（80℃±5℃程度）まで5分以上の時間をかけて温度上昇させ、さらに、第3の温度から第4の温度（150℃±5℃程度）まで5分以上の時間をかけて温度上昇させて保護膜形成材料内の溶剤を蒸発させる工程の各工程を含んでいることを特徴とし、上記加熱工程の後、さらに、  
④第4の温度から第5の温度（350℃±5℃程度）まで、5分で50℃程度の温度上昇割合で温度上昇させて膜形成反応を促進させる工程

⑤第5の温度で30分以上保持して焼成する工程を含むものであってもよい。

【0034】これによれば、微小空間に形成されたマイクロリアクタ（化学反応装置）のように、集積回路に比較して、積層部の表面段差が大きく、かつ、平坦化の対象となる領域（例えば、上記薄膜ヒータ及びヒータ配線の形成領域）が広い場合であっても、良好な平坦性（概ね、1μm以下）を有する保護膜を形成することができる。したがって、集積回路等の製造プロセスにおいて確立された、スピンコート法による保護膜形成材料（被覆形成用塗布液）の塗布技術や、ホットプレートを用いた基板の加熱制御技術（あるいは、保護膜形成材料の乾燥、焼成技術）をそのまま適用しつつ、マイクロリアクタ特有の構成やスケールに対応した、良好な平坦性を有する保護膜を形成することができる有効な製造条件を提示することができる。

【0035】また、マイクロリアクタの表面段差（例えば、薄膜ヒータとヒータ配線間の段差）を良好に平坦化することができるので、他の周辺部材への接合や複数のマイクロリアクタ相互の積層化等を行う際に、各構成間の隙の発生を防止して、装置規模の省スペース化や小型化を図ることができるとともに、薄膜ヒータから反応流路以外の領域や空間への熱エネルギーの放出を抑制して、熱伝導効率の高いマイクロリアクタを実現することができる。さらに、保護膜（絶縁膜）上にさらに配線層等を形成する場合にあっては、当該配線層の膜厚のパラツキや断線等を抑制することができ、信頼性の高いマイクロリアクタを実現することができる。更に、この化学反応装置を、燃料改質型の燃料電池システムにおける燃料改質部等に良好に適用することができ、燃料電池システムを小型化することができる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る化学反応装置及び燃料電池システム並びにその製造方法の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。まず、本発明に係る化学反応装置の一実施形態について、図面を参照して説明する。図1は、本発明に係る化学反応装置の一実施形態を示す概略構成図であり、図2は、本実施形態に係る化学反応装置の積層構成を示す要部断面図である。なお、図1においては、化学反応装置の構成を明瞭にするために、反応流路の流路形状及び薄膜ヒータの平



面形状に対して便宜的にハッチングを施して示す。

【0037】図1に示すように、本実施形態に係るマイクロリアクタ（化学反応装置）は、大別して、微小基板からなる主基板（第1の基板）10と、該主基板10の一面側に所定の溝状の断面形状及び蛇行する平面形状（流路形状）を有して形成された反応流路20と、該反応流路20の内壁面（例えば、反応流路20の側壁面や底面）に付着形成された触媒層21と、主基板10の一面側（反応流路20の溝部開放端側）に接合された微小基板からなる閉止基板（第2の基板）30と、上記主基板10の他面側（閉止基板30との接合面とは反対側の面）に、上記反応流路20の形成領域（平面形状）を含む領域に、例えば、単一の矩形状に形成された発熱抵抗体等からなる薄膜ヒータ（温度調整層）40と、薄膜ヒータ40の両端部に沿って所定の形状でパターンニング形成されたヒータ配線（配線層）50と、少なくとも、上記ヒータ配線50及び薄膜ヒータ40が形成された領域を被覆して保護する絶縁性の保護膜60と、を備えて構成されている。

【0038】ここで、反応流路20は、図1（a）、（b）に示すように、シリコン等からなる主基板10の一面側に、任意の溝状の断面形状及び平面形状（ここでは、蛇行形状）を有するように形成され、内壁面（ここでは、底面）に、例えば、銅-亜鉛（Cu-Zn）系の触媒層21が付着形成された溝部を有し、該溝部の開放端をガラス等の閉止基板30を接合して閉止することにより、連続的なパターンを有し、外部から遮断された流路（反応流路20）が構成される。すなわち、所定の流体物質の導入部20a及び排出部20bにのみ開口部を備えた流路が形成される。

【0039】なお、図1においては、化学反応装置の反応流路部を構成する主基板10及び閉止基板30の側部に反応流路20への流体物質の導入部20a及び排出部20bが設けられた構成を示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、主基板10又は閉止基板30に対して垂直方向（すなわち、図1（a）、（c）において、紙面に垂直方向）に上記導入部20a及び排出部20bが設けられた構成を有するものであってもよい。

【0040】また、薄膜ヒータ40は、例えば、図1（b）、（c）に示すように、主基板10の他面側であって、少なくとも、主基板10の一面側に形成された反応流路20の全域を含む領域に、所定の平面形状（ここでは、単一の矩形状）を有し、かつ、所定の発熱特性を有する抵抗体の薄膜層により構成されている。ここで、薄膜ヒータ40は、具体的には、タングステン-チタン（WTi）や、タングステン（W）、タンタル（Ta）を含む金属化合物、あるいは、酸化物（-O）や窒化物（-N）を含む化合物等を良好に適用することができる。なお、本実施形態においては、発熱抵抗体としてタングステン-チタンを、例えば、210nm（210

0Å）の膜厚で形成した場合について示す（図2参照）。

【0041】ヒータ配線50は、例えば、図1（b）、（c）及び図2に示すように、上記薄膜ヒータ40上の所定の領域に、各々異なる導電性材料により構成された下層配線層51と上層配線層52からなる積層配線構造を有して構成されている。ここで、ヒータ配線50の積層配線構造を構成する各配線層51、52は、少なくとも、所定の低抵抗特性を有し、高い電気伝導効率で上記薄膜ヒータ40に電気エネルギーを供給することができる導電性材料を良好に適用することができる。また、各配線層51、52は、薄膜ヒータ40を構成する材料及び配線層51、52を構成する各材料に対して、剥離や電気的特性の劣化を生じにくく、さらには、上層に被覆形成される保護膜を含め、積層される各層相互との接合性や密着性に優れた導電性材料であることが望ましい。

【0042】具体的には、下層配線層51として、金（Au）、銅（Cu）、あるいは、これらの金属に任意の材料を含む金属化合物（合金）を良好に適用することができ、また、上層配線層52として、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、タンタル（Ta）等の高融点金属材料、あるいは、これらの高融点金属材料にチタン（Ti）やアルミニウム（Al）、シリコン（Si）等から選択された任意の材料を含む金属化合物（合金）を良好に適用することができる。なお、本実施形態においては、下層配線層51として金を、例えば、700nm（7000Å）の膜厚で形成し、上層配線層52としてタングステン-チタン（WTi）を、例えば、300nm（3000Å）の膜厚で形成した場合について示す（図2参照）。

【0043】さらに、保護膜60は、例えば、酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）や窒化シリコン（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）等からなる絶縁性の被覆膜であって、図2に示すように、微小基板10上及び薄膜ヒータ40上、並びに、薄膜ヒータ40上に積層されたヒータ配線50上の領域を被覆、保護しつつ、該保護膜60の形成領域の表面段差が、所定の平坦性（例えば、概ね1μm以下）を有するように形成されている。ここで、保護膜60は、具体的には、半導体デバイス製造技術において適用されるような、一般に市販されている被覆形成用塗布液（例えば、SiO<sub>2</sub>系被覆形成用塗布液）を良好に適用することができ、特に、後述するような本発明特有の製造方法を適用することにより、上記所定の平坦性を良好に実現することができる。なお、ヒータ配線50に図示を省略した電極パッドを設け、ヒータ電源と電気的に接続する構成を適用する場合には、例えば、保護膜60に開口部を形成して、電極パッドを露出するようにしてもよい。

【0044】このような積層構造によれば、薄膜ヒータ40やヒータ配線50等が積層形成されるマイクロリアクタの特定の面（本実施形態においては、主基板10の

他面側)を、所定の平坦性を有する保護膜60により被覆することにより、表面段差が良好に抑制された接合面(上記特定の面)を有するマイクロリアクタを実現することができるので、該特定の面に対して、他の周辺部材を接合する場合や、複数のマイクロリアクタ相互を積層形成する場合等に、各構成間に隙が発生することを防止して、装置規模の省スペース化や小型化を図ることができるとともに、薄膜ヒータ40から反応流路20以外の領域や空間への熱エネルギーの放出を抑制して、熱伝導効率の向上を図ることができる。また、保護膜60上にさらに配線層等を形成する場合にあっては、当該配線層等の膜厚のバラツキや断線等を良好に抑制することもできる。

【0045】なお、本実施形態(図1、図2)においては、主基板10の一面側に設けられた溝部の開放端を閉止するように閉止基板30の一面側を接合することにより、反応流路20が構成され、また、主基板10の他面側に薄膜ヒータ40、ヒータ配線50及び保護膜60が順次積層形成されたマイクロリアクタ(化学反応装置)の構成について示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、閉止基板30の他面側に薄膜ヒータ40、ヒータ配線50及び保護膜60が積層形成された構成を有するものであってもよい。要するに、主基板10に形成された反応流路20に対して所定の熱量を供給することができるように、薄膜ヒータ40、ヒータ配線50及び保護膜60が形成された構成を有するものであれば、本発明に係る化学反応装置の構成を良好に適用することができる。

【0046】次に、上述したような構成を有する化学反応装置の製造方法について、図面を参照して説明する。図3は、本発明に係る化学反応装置の全体の製造方法を示す製造プロセス図であり、図4は、本発明に係る化学反応装置の製造方法に適用される保護膜の平坦化方法を示す製造プロセス図である。また、図5は、本発明に係る化学反応装置の製造方法に適用される保護膜の乾燥、焼成方法を示す温度制御の一例を示すグラフである。

【0047】まず、図3(a)に示すように、フォトリソグラフィ技術等を用いて、シリコン基板等からなる主基板10の一面側に、反応流路20となる所定の溝状の断面形状及び平面形状を有する溝部20xをエッチング形成した後、化学気相成長法(CVD)等により、該溝部の内壁面(側壁面あるいは底面;本実施形態では底面)に銅-亜鉛(Cu-Zn)系の触媒層21を任意の厚さ(例えば、1 $\mu$ m~100 $\mu$ m)形成する。ここで、反応流路20を構成する溝部20xの断面形状は、内壁面に上記触媒層21を良好に付着形成することができるサイズであって、かつ、触媒層21を付着形成することにより、流体物質が流下、移動する実効断面積が小さくなるので、その減少分を見越したサイズとなるように設定する。次いで、図3(b)に示すように、溝部20xの

開放端を閉止するように、主基板10の一面側に、ガラス基板等からなる閉止基板30の一面側を接合する。これにより、連続的なパターン(流路形状)を有するとともに、内壁面に触媒層21が設けられ、外部から遮断された反応流路20が形成される。

【0048】次いで、図3(c)に示すように、上記反応流路20の平面形状(形成領域)に対応するように、主基板10の他面側の全域に、薄膜ヒータ40となるタングステン-チタン(WTi)からなる発熱抵抗体層40xを形成する。ここで、発熱抵抗体層40xは、例えば、酸素ガス(O<sub>2</sub>)と窒素(N<sub>2</sub>)ガスが混合されたアルゴンガス(Ar)雰囲気中で、タングステン(W)及びチタン(Ti)のストライプターゲットを用いてスパッタリング法を行うことにより、210nmの膜厚に形成し、その後、フォトリソグラフィ技術及び反応性イオンエッチング(RIE)法等を用いて、上記溝部20xの平面形状に対応する形状(たとえば、単一の矩形形状)にパターンニングすることにより薄膜ヒータ40を形成する。

【0049】次いで、薄膜ヒータ40上の全域に、蒸着法やメッキ法等を用いて、下層配線層51となる金からなる薄膜層を、例えば、700nmの膜厚に形成し、さらに、スパッタリング法等により、上記発熱抵抗体層40x(薄膜ヒータ40)と同様の材料を用いて、上層配線層52となるタングステン-チタン合金からなる薄膜層を、例えば、300nmの膜厚で積層形成する。次いで、図3(d)に示すように、フォトリソグラフィ技術及び反応性イオンエッチング法等を用いて、積層形成された上記各薄膜層を、薄膜ヒータ40の所定の領域(例えば、矩形形状を有する薄膜ヒータ40の両端部)に所定の配線パターンを有するように順次パターンニングすることによりヒータ配線50を形成する。

【0050】次いで、周知のスピンコート(SOG)法を用いて、少なくとも、上記主基板10の他面側に形成された薄膜ヒータ40及びヒータ配線50の全域を被覆するように、絶縁性の保護膜形成材料からなる保護膜60を形成する。ここで、保護膜60の形成方法は、具体的には、まず、図4(a)に示すように、周知のスピンコート機の回転ステージ70上に載置された閉止基板30及び主基板10の他面側に、例えば、酸化物系又は窒化物系被膜形成用塗布液等の保護膜形成材料60xを均一に塗布した後、素早く回転ステージ70を所定の回転数で回転させる。

【0051】一例として、東京応化工業(株)製のSiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液であるOCD-T7(製品名)を適用した場合においては、主基板10の他面側への塗布後、回転ステージ70を500rpmにより0.3秒間回転し、その後に4000rpmにより10秒間回転するように設定する。なお、上記スピンコート機の回転動作の制御は、上記SiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液(OCD

ーT7)を用いた場合のごく一例を示したものにすぎず、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、保護膜形成材料の粘度や滴下量等によって適宜設定されるものであることはいうまでもない。

【0052】次いで、図4(b)に示すように、スピナーにより上記SiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液が均一に塗布された主基板10をホットプレート80上に載置し、まず、図5の温度制御領域TAに示すように、室温～30℃程度の温度(第1の温度)で5分以上(第1の時間)保持することにより、塗布されたSiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液(保護膜形成材料)の表面が概ね平坦になるようにする(平坦化工程)。このとき、室温～30℃の温度で保持する時間は、概ね5分以上であれば、比較的長く設定しても保護膜の形成や特性上、支障はない。なお、本実施形態(図5)においては、室温～30℃の温度で10分保持した場合を示す。

【0053】次いで、ホットプレート80に通電して発熱させて、図5の温度制御領域TBに示すように、室温～30℃程度の温度(第1の温度)から、塗布された保護膜形成材料における膜形成反応の発生を抑制しつつ、保護膜形成材料中に含まれる溶剤を蒸発させるに適する温度、例えば145～155℃程度の温度(第2の温度)、まで昇温させることにより、保護膜形成材料中に含まれる溶剤を蒸発させる。(溶剤蒸発工程)ここで、塗布された保護膜形成材料は主基板10上の段差により不均一な膜厚を有している。このような状態の材料に対して比較的急速な温度上昇を行うと溶剤が蒸発しきれない部分が発生することがある。そこで、このような保護膜形成材料中に含まれる溶剤を確実に蒸発させるために、比較的緩やかに昇温させる。すなわち、この温度制御領域TBにおける温度上昇率(第1の温度上昇率)は、後述する温度領域TCにおける膜形成反応を促進させるための温度上昇率(第2の温度上昇率)より小さくし、図5に示した例では、第1の温度上昇率を45℃の昇温に5分以上の時間かかる程度の温度上昇率としている。

【0054】更に、この温度制御領域TBにおける昇温動作は、一定の温度上昇率で昇温するようにしてもよく、また、途中で温度上昇率を変えて、温度領域全体として所定の温度上昇率(第1の温度上昇率)を得るようにしてもよく、その場合、昇温に要する時間を短縮させることができる。図5では、この温度制御領域TBで3段階に温度上昇率を変えるようにした場合の例を示す。すなわち、室温～30℃(第1の温度)から65～75℃程度の温度まで、5分以上の時間をかけて上昇させ、その後、75～85℃程度の温度まで、5分以上の時間をかけて上昇させ、さらに、145～155℃程度の温度(第2の温度)まで、5分以上の時間をかけて上昇させるようにしたものであります。これにより、保護膜形成材料における膜形成反応の発生を抑制しつつ、塗布さ

れた保護膜形成材料に含まれる溶剤を良好に蒸発させることができる。なお、図5に示した例では温度上昇率を3段階に変えるようにしたが、これに限るものではなく、2段階に変えるようにしてもよく、あるいは、更に多段階に変えるようにしてもよいものであり、少なくとも、第1の温度上昇率より小さい第3の温度上昇率で昇温する領域と、第1の温度上昇率より大きい第4の温度上昇率で昇温する領域とを有するようにしてもよいものである。

【0055】次いで、図5の温度制御領域TCに示すように、溶剤が蒸発した保護膜形成材料における膜形成反応が促進される温度、例えば345～355℃程度の温度(第4の温度)、まで、例えば50℃の昇温に5分以上かかる程度の温度上昇率(第2の温度上昇率)で昇温させることにより、保護膜形成材料における膜形成反応を促進させる(膜形成反応工程)。その後、図5の温度制御領域TDに示すように、例えば345～355℃程度の温度(第4の温度)で30分以上(第2の時間)保持することにより、保護膜形成材料を焼成しする(焼成工程)。これにより保護膜60を形成する。

【0056】図6は、本実施形態に係る化学反応装置の製造方法により形成された保護膜の平坦性を示す測定データである。ここでは、上述した図2に示したようなヒータ配線近傍の領域について、表面段差を測定することにより、平坦性について検討する。図6において、細線からなる曲線Dpは、上記保護膜60が形成される前の段階における主基板10、薄膜ヒータ40及びヒータ配線50の各上面の高さ(積層高さ)を測定したデータであり、太線からなる曲線Daは、上記保護膜60が形成された後の段階における主基板10、薄膜ヒータ40及びヒータ配線50の各上面の高さを測定したデータである。ここで、測定領域RAは主基板10の上面が露出している領域、測定領域RBは薄膜ヒータ40の上面が露出している領域、測定領域RCはヒータ配50の上面領域に相当する。

【0057】図6に示すように、保護膜60を形成する前の段階においては、主基板10表面とヒータ配線50上面との間の段差は、概ね1.2μm(1200nm)程度観測されたのに対して、上述した温度制御条件を適用して保護膜60を形成することにより、主基板10表面とヒータ配線50上面との間の段差を1μm以下、特に、本実施形態においては概ね0.5μm(500nm)以下に低減して良好に平坦化することができることが判明した。したがって、本実施形態に係る化学反応装置(マイクロリアクタ)及びその製造方法によれば、本発明が対象としているマイクロリアクタのように、集積回路に比較して、積層部の表面段差が数μm程度と大きく、かつ、平坦化の対象となる領域幅(例えば、薄膜ヒータ上のヒータ配線間の領域幅)が数ミリ程度と広い場合であっても、良好な平坦性(概ね、1μm以下)を有

する保護膜を精度よく形成することができる。

【0058】また、上述した化学反応装置の製造方法においては、集積回路等の製造プロセスにおいて確立された微細加工技術を始め、スピコート法による保護膜形成材料の塗布技術や、ホットプレートを用いた基板の加熱制御技術をそのまま適用して、良好な平坦性を有する保護膜を形成することができる。さらに、化学反応装置の表面段差を良好に平坦化することができるので、上述したように、他の周辺部材への接合や複数の化学反応装置相互の積層化等を行う際に、各構成間の隙の発生を防止して、装置規模の省スペース化や小型化を図ることができる。また、薄膜ヒータから反応流路以外の領域や空間への熱エネルギーの放出を抑制して、熱伝導効率の高いマイクロリアクタを実現することができる。また、保護膜上にさらに配線層等を形成する場合に、当該配線層の膜厚のバラツキや断線等を抑制することもできる。

【0059】なお、上述した実施形態においては、主基板の他面側に反応流路の平面形状（形成領域）に対応する単一の矩形形状を有する薄膜ヒータを設け、該薄膜ヒータ上にヒータ配線をさらに積層形成した構成について、保護膜を平坦化する製造方法を示したが、本発明は、これに限定されるものではなく、薄膜ヒータが、上記反応流路の平面形状に対応する領域にのみ形成された構成（すなわち、図7に示すように、蛇行形状を有する反応流路の形成領域に対応して、薄膜ヒータを蛇行形状に形成した構成）であっても良好に適用することができる。この場合、薄膜ヒータのパターン間に露出する主基板の表面と、薄膜ヒータの上面との間の表面段差を良好に低減することができる。

【0060】＜電源システムへの適用例＞次に、本発明に係る化学反応装置（マイクロリアクタ）を、燃料改質型の燃料電池を備えた電源システムに適用した場合の具体例について説明する。図8は、本発明に係る化学反応装置の適用が可能な電源システム（燃料電池システム）の要部構成、及び、該電源システムより駆動されるデバイスを示すブロック図である。なお、ここでは、燃料改質方式を採用した固体高分子型の燃料電池を適用した電源システムについて説明する。

【0061】図8に示すように、本発明に係る化学反応装置が適用される電源システム300は、概略、所定の発電用燃料に基づいて電力を発生する発電モジュール100と、該発電モジュール100に対して着脱可能に構成され、所定の発電用燃料が封入された燃料パック200と、から構成されている。発電モジュール100は、大別して、燃料改質方式の固体高分子型燃料電池の構成を有する発電部（燃料電池本体）110と、燃料パック200の燃料封入部210に貯蔵、封入された発電用燃料（例えば、水素を含む液体燃料、液化燃料及び気体燃料や水）の発電部110への供給量を制御する燃料制御部120と、発電部110への空気（酸素）の供給量を

制御する空気制御部130と、燃料制御部120により供給された発電用燃料を改質して、発電用燃料に含有される水素をガス化して発電部110に供給する燃料改質部140と、発電部110及び燃料改質部140を必要に応じて加熱するための温度制御部150と、発電部110により生成された電力の一部若しくは全部を充電するコンデンサを有する充電部160と、発電モジュール100内の発電動作、充電動作、後述する動作制御部180により充電部160の蓄電状態を検知する動作等のための必要な電力を出力する副電源部170と、発電モジュール100内の駆動動作を演算処理する動作制御部180と、を有して構成されている。

【0062】燃料制御部120は、燃料封入部210から毛細管現象等の原理を利用した物理的手段により送出された発電用燃料を、動作制御部180からの指令信号にしたがって、燃料改質部140に所定量供給するように構成されている。空気制御部130は、燃料電池システム300の外部から空気（大気）を取込み、発電部110に酸素ガス（ $O_2$ ）又は空気を供給するように構成されている。

【0063】燃料改質部140は、燃料パック200内のアルコール（ALCOHOL）及び水（ $H_2O$ ）から構成される発電用燃料を、燃料制御部120を介して取り込み、水素（ $H_2$ ）と副生成物の二酸化炭素（ $CO_2$ ）、さらに、微量の一酸化炭素（CO）を生成する水蒸気改質反応部140aと、次に示す一酸化炭素改質部と、を有して構成されている。一酸化炭素改質部は、水蒸気改質反応部140aから供給された一酸化炭素（CO）を燃料制御部120及び／又は発電部110から供給された水（ $H_2O$ ）と反応させ、二酸化炭素（ $CO_2$ ）及び水素（ $H_2$ ）を生成する水性シフト反応部140bと、水性シフト反応部140bにおける反応で残留した一酸化炭素（CO）を酸素（O）と反応させて、二酸化炭素（ $CO_2$ ）を生成する選択酸化反応部140cのうち、少なくとも一方を備えた構成を有している。

【0064】温度制御部150は、動作制御部180からの指令信号により、上記燃料改質部140（水蒸気改質反応部140a、水性シフト反応部140b、選択酸化反応部140c）の各反応部に設けられた薄膜ヒータに電力を供給することにより加熱制御するように構成されている。また、発電部110にも薄膜ヒータが設けられている場合にあっては、同様に、所定の電力が供給されるように構成されている。ここで、燃料改質部140及び発電部110に設けられる薄膜ヒータは、上述した実施形態に示した薄膜ヒータ40に相当し、例えば、タングステン-チタン（WTi）等の所定の発熱特性を有する抵抗体からなる薄膜層により形成されている。

【0065】発電部110は、燃料改質部140から供給された水素（ $H_2$ ）、及び、空気制御部130から供給された酸素ガス（ $O_2$ ）に基づいて、所定の電力を発

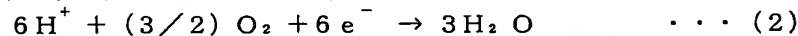
生（発電）するように構成され、また、充電部 160 は、発電部 110 で発電された電力を充電するように構成され、これらの発電部 110 及び充電部 160 の少なくとも一方により、電源システム 300 より駆動されるデバイス DVC の負荷 LD に電力を供給するように構成されている。副電源部 170 は、動作制御部 180 からの指令信号に応じて、充電部 160 で蓄電された電力に基づいて、燃料制御部 120、温度制御部 150 及び動作制御部 180 に所定の動作電力を供給するとともに、必要に応じて発電部 110 にも動作電力を供給するように構成されている。

【0066】動作制御部 180 は、充電部 160 で蓄電されたチャージ（充電電位）を検知するために常時駆動し、該チャージが所定値まで低下したことを検知すると、燃料制御部 120、温度制御部 150、必要に応じて発電部 110 に動作電力を供給するように指令信号を副電源部 170 に出力する。また、必要量の燃料を燃料改質部 140 に供給するように燃料制御部 120 に対して指令信号を出力するとともに、燃料改質部 140 の反応炉（本発明に係る化学反応装置の反応流路に相当）を所定の時間、必要温度に加熱するように温度制御部 150 に対して指令信号を出力する。

【0067】そして、発電モジュール 100 と着脱自在に構成された燃料パック 200 は、発電用燃料が封入さ  

$$3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$$

【0069】一方、空気極に空気制御部 130 を介して大気中の酸素ガス（ $\text{O}_2$ ）が供給されることにより、次の化学反応式（2）に示すように、上記触媒により負荷※



このような一連の電気化学反応（化学反応式（1）、（2））は、概ね室温～80℃の比較的低温の環境下で進行し、電力以外の副生成物は、基本的に水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）のみとなる。なお、上述したような電気化学反応により負荷に供給される電力（電圧・電流）は、上記化学反応式（1）、（2）に示したように、発電部 110 の燃料極に供給される水素ガス（ $\text{H}_2$ ）の量に依存する。

【0070】したがって、燃料制御部 120 は、発電部 110 において、所定の電力を生成、出力するために必要な量の水素ガス（ $\text{H}_2$ ）となる分の燃料（メタノール）や水等を取り込んで、燃料改質部 140 により水素ガスに改質して、発電部 110 の燃料極に供給する制御を行う。なお、空気制御部 130 は、発電部 110 の空気極に供給する酸素ガス（ $\text{O}_2$ ）の量を制御する機能を有しているが、発電部 110 における単位時間あたりの酸素の最大消費量に相当する空気を供給可能であれば、発電部 110 の空気極に供給する酸素ガスの量を制御することなく、発電部 110 の駆動時に常時酸素ガスを供給するものであってもよい。また、空気制御部 130 の他の構成としては、発電部 110 における電気化学反応の進行状態を、燃料制御部 120 において調整される水

※れた燃料封入部 210 と、発電部 110 により生成された副生成物（主に、水（ $\text{H}_2\text{O}$ ））を回収する副生成物回収部 220 と、を有して構成されている。発電モジュール 100 及び燃料パック 200 で構成された燃料電池システム 300 は、デバイス DVC の負荷 LD に対して所定の駆動電力を供給することにより、コントローラ CNT の制御にしたがってデバイス DVC を正常に駆動させることができる。ここで、発電部 110 は、周知の固体高分子型の燃料電池本体の構成を有し、概略、白金や白金・ルテニウム等の触媒微粒子が付着した炭素電極からなる燃料極（カソード）と、白金等の触媒微粒子が付着した炭素電極からなる空気極（アノード）と、該燃料極と空気極の間に介装されたフィルム状のイオン導電膜（交換膜）と、を有して構成されている。

【0068】そして、このような構成を有する発電部 110 における発電原理は、燃料極に燃料改質部 140 を介して抽出された水素ガス（ $\text{H}_2$ ）が供給されることにより、次の化学反応式（1）に示すように、上記触媒により電子（ $\text{e}^-$ ）が分離した水素イオン（プロトン； $\text{H}^+$ ）が発生し、イオン導電膜を介して空気極側に通過するとともに、燃料極を構成する炭素電極により電子（ $\text{e}^-$ ）が取り出されて負荷（上述した電源システムにおいては、デバイス DVC の負荷 LD 及び充電部 160）に供給される。



※を経由した電子（ $\text{e}^-$ ）とイオン導電膜を通過した水素イオン（ $\text{H}^+$ ）と空気中の酸素ガス（ $\text{O}_2$ ）が反応して水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）が生成される。

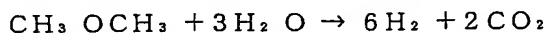
素ガスの供給量のみで制御し、空気制御部 130 の代わりに通気孔を設け、発電部 110 における電気化学反応に用いられる上記最大消費量以上の空気（大気）が通気孔を介して供給されるようにしたものであってもよい。

【0071】次いで、本電源システムに適用される燃料改質部 140 の構成及び動作について詳しく説明する。図 9 は、本発明に係る化学反応装置の構成を適用した燃料改質部の具体例を示す概略構成図である。上述したように、燃料改質部 140 は、主に、燃料制御部 120 により所定の供給量で供給される発電用燃料に対して、所定の吸熱触媒反応（水蒸気改質反応）を利用して発電用燃料に含まれる水素成分を抽出して上記発電部 110 に供給する機能を有するものであって、燃料改質部 140 を構成する各反応部において、上述した実施形態（図 1、図 7 参照）に示した薄膜ヒータを備えたマイクロリアクタ（化学反応装置）の構成を良好に適用することができる。

【0072】燃料改質部 140（水蒸気改質反応部 140a）においては、具体的には、メタノール等の水素を含む液体燃料（アルコール類）から、吸熱触媒反応である水蒸気改質反応を利用して、水素ガス（ $\text{H}_2$ ）を生成



する化学反応が行われる。ここで、現在、研究開発が行われている燃料改質方式の燃料電池に適用されている発電用燃料としては、上記発電部 110 により、比較的高いエネルギー変換効率で電力を生成することができる燃料であって、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系の液体燃料や、ジメチルエーテル、イソブタン、天然ガス (CNG) 等の液化ガス等の常温常圧で気化される炭化水素からなる液化燃料、あるいは、水素ガス等の気体燃料等の流体物質を良好に適用\*



【0074】なお、いずれの水蒸気改質反応においても、概ね 300℃ の熱条件の下で当該反応が良好に進行する。また、この改質反応により生成される水素以外の微量の生成物 (主に、 $\text{CO}_2$ ) は、大気中に排出される。したがって、上述した実施形態に示したような化学反応装置 (図 1、図 4 参照) を燃料改質部 140 (水蒸気改質反応部 140a) に適用することにより、反応流路 (反応炉) の形成領域に対応して設けられた薄膜ヒータに、ヒータ電源から所定の電力を供給して発熱させることにより、反応流路 (触媒層) に対して、上記各化学反応式 (3)、(4) に示した吸熱を伴う水蒸気改質反応の進行に寄与する所定の熱量を供給することができ、水素ガスを良好に生成することができる。

【0075】ここで、燃料改質部 140 に適用される具体的な構成例は、例えば、図 9 (a) に示すように、シリコン等の微小基板 (上述した主基板 10 に相当する) 141 の一面側 (図の上面側) に、半導体デバイス製造技術等の微細加工技術を用いて、所定の断面形状及び平面形状を有して溝状に設けられた燃料吐出部 142a、水吐出部 142b、燃料気化部 143a、水気化部 143b、混合部 143c、改質反応流路 144、水素ガス排気部 145 からなる流路 (各構成が上述した反応流路 20 に相当する) と、例えば、上記改質反応流路 144 の形成領域を含む領域に、微小基板 141 の他面側 (図の下面側) に設けられた矩形状の薄膜ヒータ (上述した薄膜ヒータ 40 に相当する) 146 と、薄膜ヒータの両端部に所定の配線パターンを有して積層形成されたヒータ配線 (上述したヒータ配線 50 に相当する) 147 と、微小基板 141 上に上記流路の開放端を閉止するように接合された微小基板 (上述した閉止基板 30 に相当する; 図示の都合上、二点鎖線で表示) 148 と、を備えて構成されている。

【0076】燃料吐出部 142a 及び水吐出部 142b は、上述したような水蒸気改質反応における原料物質となる発電用燃料 (アルコール系液体燃料等) 及び水を、例えば、所定の単位量ごとに液状粒として流路内に吐出する流体吐出機構を有している。したがって、燃料吐出部 142a 及び水吐出部 142b における発電用燃料又は水の吐出量に基づいて、例えば、上記化学反応式

\* することができる。

【0073】すなわち、燃料改質部 140 (水蒸気改質反応部 140a) における水素ガスの生成に利用される吸熱触媒反応の例としては、液体燃料の一例であるメタノールを適用した場合、次の化学反応式 (3) に示すような水蒸気改質反応が生じ、また、常温常圧で気体となる液化燃料の一例であるジメチルエーテルを適用した場合には、次の化学反応式 (4) に示すような水蒸気改質反応が生じる。



(3) 式に示した水蒸気改質反応の進行状態が制御されることになるため (詳しくは、薄膜ヒータ 146 から供給される熱エネルギーも密接に関連する)、燃料吐出部 142a 及び水吐出部 142b は、燃料供給量の調整を行う燃料制御部としての機能を有している。

【0077】燃料気化部 143a 及び水気化部 143b は、例えば、それぞれ発電用燃料及び水の沸点等の揮発条件に応じて加熱されるヒータを備え、燃料吐出部 142a 及び水吐出部 142b から液状粒として吐出された発電用燃料又は水を、加熱処理あるいは減圧処理等することにより気化し、混合部 143c において、燃料ガスと水蒸気の混合ガスを生成する。ここで、燃料気化部 143a 及び水気化部 143b として、加熱処理を行う機構を採用する場合には、上述した改質反応流路 144 と同様に、燃料気化部 143a 及び水気化部 143b を構成する流路の形成領域を含む領域に矩形状の薄膜ヒータを設けた構成を適用するものであってもよい。

【0078】改質反応流路 144 は、上記混合部 143c において生成された混合ガスが導入され、改質反応流路 144 の内壁面に付着形成された銅-亜鉛 (Cu-Zn) 系の触媒層 (図示を省略) に対して、該改質反応流路 144 の形成領域に対応する領域に設けられた薄膜ヒータ 146 から所定の熱量が供給されることにより、上記化学反応式 (3)、(4) に示した水蒸気改質反応を生じさせて、水素ガス ( $\text{H}_2$ ) を生成する。水素ガス排気部 145 は、改質反応流路 144 において生成された水素ガスを排出して、上述した発電部 110 を構成する燃料電池の燃料極に供給する。これにより、発電部 110 において、上記化学反応式 (1) 及び (2) に基づく一連の電気化学反応が生じて、所定の電力が生成される。

【0079】そして、上述したように、このような構成を有する燃料改質部 140 の微小基板 141 に形成された流路の形成領域に対応して、上述した実施形態に示した場合と同様に、微細加工技術を用いて微小基板 141 の他面側 (図の下面側) に薄膜ヒータ 146 及びヒータ配線 147 を積層形成することができ、少なくとも、これらの薄膜ヒータ 146 及びヒータ配線 147 の形成領域に、上述した実施形態に示した製造方法に基づいて保



護膜（図示を省略；上述した保護膜 60 に相当する）を被覆形成することにより、薄膜ヒータ 146 及びヒータ配線 147 を保護するとともに、微小基板 141 の他面側の表面段差を良好に平坦化することができる。

【0080】これにより、燃料改質部 140 全体又は一部を微小空間に集積化しつつ、他の周辺部材への接合や複数の燃料改質部 140 の積層化等を良好に行うことができるので、燃料改質部 140 を含む発電モジュール 100 の省スペース化や小型化を図ることができるとともに、薄膜ヒータから放出される熱量を良好に上記流路に供給して、熱伝導効率の高い電源システムを実現することができる。したがって、例えば、日本工業規格（JIS）に則った汎用の一次電池や種々の二次電池等と略同一の外形形状及び外形寸法を有するように小型化することができ、既存の一次電池や二次電池市場において互換可能なポータブル電源を実現することができる。

【0081】なお、本電源システムは、上述した実施形態に示したようなマイクロリアクタ（化学反応装置）を適用した燃料改質部により生成される所定の流体物質

（水素ガス等）を発電用燃料として用いて、発電を行うことができるものであれば、燃料電池に限定されるものではない。したがって、化学反応装置（燃料改質部）により生成された流体物質の燃焼反応に伴う熱エネルギーによるもの（温度差発電）や、燃焼反応等に伴う圧力エネルギーを用いて発電機を回転させて電力を発生する力学的なエネルギー変換作用等によるもの（ガス燃焼タービンやロータリーエンジン、スターリングエンジン等の内燃、外燃機関発電）、また、発電用燃料 FL の流体エネルギーや熱エネルギーを電磁誘導の原理等を利用して電力に変換するもの（電磁流体力学発電、熱音響効果発電等）等、種々の形態を有する発電装置に適用することができる。

【0082】また、図 9（a）に示した構成においては、上記化学反応式（3）において、発電用燃料としてメタノール等と水を、別個の吐出部 142 a、142 b 及び供給経路を介して供給、気化し、混合部 143 c において混合する構成を備えた燃料改質部を示したが、予めメタノール等に水が混合された発電用燃料を直接燃料改質部に供給して、水素ガスを生成する水蒸気改質反応を生じさせるものであってもよい。このような場合であっても、例えば、図 9（b）に示すように、微小基板 141 の一面側に、単一の燃料吐出部 142 c 及び燃料気化部 143 d と、上述した改質反応流路 144、水素ガス排気部 145 からなる単一の流路を備えた構成を適用することができる。

【0083】また、上述した電源システムに示した燃料改質部 140 においては、上記化学反応式（3）や

（4）での反応以外に極微量の一酸化炭素（CO）を生成する恐れがあるが、図 8 に示したように、生成された一酸化炭素を無害化するような反応部（水性シフト反応

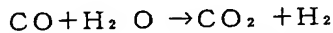
部 140 b、選択酸化反応部 140 c）を設けてもよい。すなわち、発電モジュール 100 の燃料改質部 140 は、上述したように、燃料パック 200 内のアルコール及び水から構成される燃料を燃料制御部 120 から供給され、水素（ $H_2$ ）と副生成物の二酸化炭素（ $CO_2$ ）、さらに、微量の一酸化炭素（CO）を生成する水蒸気改質反応部 140 a に加えて、水蒸気改質反応部 140 a から供給された一酸化炭素（CO）を燃料制御部 120 及び／又は発電部 110 から供給された水（ $H_2O$ ）と反応させ、二酸化炭素（ $CO_2$ ）及び水素（ $H_2$ ）を生成する水性シフト反応部 140 b、及び、水性シフト反応部 140 b における反応で残留した（反応しきれなかった）一酸化炭素（CO）を酸素（O）と反応させて二酸化炭素（ $CO_2$ ）を生成する選択酸化反応部 140 c のうちの少なくとも一方からなる一酸化炭素燃料改質部を備えた構成を有し、燃料パック 200 に封入された燃料を、改質して得られる水素（ $H_2$ ）を発電部 110 に供給するとともに、微量に生じる一酸化炭素（CO）を無毒化するように構成したものであってもよい。以下に示す例では、一酸化炭素燃料改質部が水性シフト反応部 140 b 及び選択酸化反応部 140 c の両方を有する構成を示す。

【0084】以下、燃料改質部 140 の各構成と図 9 に示した構成との関係について説明する。燃料改質部 140 の水蒸気改質反応部 140 a は、図 9（a）に示す構造と概略同一であり、燃料気化部 143 a 及び水気化部 143 b は、薄膜ヒータ 146 と同様に、例えば、タングステンチタン（WTi）等の発熱抵抗体からなる薄膜層を備えている。ここで、温度制御部 150 により制御された電力をヒータ配線を介して供給することにより上記薄膜層（薄膜ヒータ）が所定温度に加熱され、メタノール（ $CH_3OH$ ）及び水（ $H_2O$ ）を気化させる。

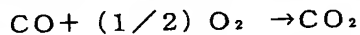
【0085】そして、水蒸気改質反応過程においては、上記気化したメタノール（ $CH_3OH$ ）及び水（ $H_2O$ ）に対して、薄膜ヒータ 146 で概ね 300℃の温度条件の雰囲気を設定することにより、49.4 kJ/mol 程度の熱エネルギーを吸熱して、上述した化学反応式（3）に示すように、水素（ $H_2$ ）と微量の二酸化炭素（ $CO_2$ ）が生成される。この二酸化炭素（ $CO_2$ ）は、選択的に発電モジュール 100 の外側に排出される。なお、この水蒸気改質反応においては、水素（ $H_2$ ）と二酸化炭素（ $CO_2$ ）以外に副生成物として微量の一酸化炭素（CO）が生成される場合がある。

【0086】ここで、水蒸気改質反応過程において、副生成物として生成される一酸化炭素（CO）を除去するために、水蒸気改質反応部 140 a の後段に水性シフト反応部 140 b 及び選択酸化反応部 140 c を付設して、水性シフト反応及び選択酸化反応からなる各過程を介して、一酸化炭素（CO）を二酸化炭素（ $CO_2$ ）及び水素（ $H_2$ ）に変換して、有害物質の排出を抑止する

ように構成する。具体的には、水性シフト反応部 140b は、図 9 (a) に示す構造と概略同一であるが、燃料吐出部 142a の代わりに水蒸気改質反応部 140a で改質後の残存する一酸化炭素 (CO) を微量に含む水素ガス (H<sub>2</sub>) を吐出する吐出部が設けられ、かつ、薄膜ヒータ 146 と同様に、例えば、タングステン-チタン (WTi) 等の発熱抵抗体からなる薄膜層を備えている。



【0088】水性シフト反応部 140b の後段に付設された選択酸化反応部 140c は、水性シフト反応部 140b で未反応の一酸化炭素 (CO) を二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) に改質するものであり、概略図 9 (a) から燃料気化部 143a、水気化部 143b を省略し、燃料吐出部 142a、水吐出部 142b の代わりに、それぞれ水性シフト反応部 140b からの気体を吐出する吐出部と、発電モジュール 100 の外側から取り込んだ空気あるいは酸素 (O) を吐出する吐出部と、が設けられ、かつ、※



【0090】なお、選択酸化反応部 140c は、水蒸気改質反応部 140a と水性シフト反応部 140b との間に設けてもよい。上記一連の改質反応により生成される水素 (H<sub>2</sub>) 以外の微量の生成物 (主に、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)) は、発電モジュール 100 に設けられた排出孔を介して、外部に排出される。

【0091】次いで、上述した電源システムに適用される発電モジュール 100 及び燃料パック 200 の形状、並びに、電源システム全体の具体構成例について、図面を参照して説明する。図 10 (a) ~ 図 10 (d) 及び図 10 (e) ~ 図 10 (h) は、それぞれ上述した電源システムに適用される一実施例の燃料パック及びホルダー部 (発電モジュール) を上方向、前方向、横方向、後方向から見た外形形状を示す概略構成図である。ここでは、説明の都合上、電源システムの具体構成例 (図 11) に示した各構成を適宜参照するものとする。また、図 11 は、上述した電源システム全体の具体構成例を示す要部構成図である。

【0092】図 10 (a) ~ 図 10 (d) 及び図 10

(e) ~ 図 10 (h) に示すように、本実施例に係る電源システムは、発電用燃料が所定の条件で封入された燃料パック 200 と、該燃料パック 200 が装着自在及び取り外し自在に構成された発電モジュール 100 を収納したホルダー部 400 と、を備えて構成されている。ここで、燃料パック 200 は、例えば、発電用燃料 FL を封入する透明の分解性高分子ケースであって、未使用の場合には、バクテリア等の分解要因から保護するパッケージ PK でケースの周囲全体が被覆されており、燃料パック 200 の装着時には、パッケージ PK を剥離する構成になっている。また、燃料パック 200 は透明なケースで構成されるとともに、図 10 (a) に示すように、

\* 【0087】水性シフト反応部 140b における水性シフト反応過程では、一酸化炭素 (CO) に対して水 (水蒸気; H<sub>2</sub>O) を反応させることにより 40.2 kJ/mol 程度の熱エネルギーを発熱して、次の化学反応式 (5) に示すように、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) と水素 (H<sub>2</sub>) が生成される。このとき発生される二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) は、発電モジュール 100 の外側に選択的に排出される。



10※ 薄膜ヒータ 146 と同様に、例えば、タングステン-チタン (WTi) 等の発熱抵抗体からなる薄膜層を備えている。

【0089】選択酸化反応過程において、水性シフト反応により二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) と水素 (H<sub>2</sub>) に変換されなかった一酸化炭素 (CO) に対して酸素 (O<sub>2</sub>) を反応させることにより 283.5 kJ/mol 程度の熱エネルギーを発熱して、次の化学反応式 (6) に示すように、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) が生成される。



20 その側面の適当な位置に指標 (目盛り) 203 を設けた構成を有しており、これにより、燃料パック 200 内に残存する発電用燃料 FL の量 (残量) を視覚的に確認することができるようになっている。

【0093】ホルダー部 400 は、大別して、上述した適用例と同等の構成を有する発電モジュール 100 が収納され、正極端子 EL (+) が設けられた発電機能部 401 と、負極端子 EL (-) が設けられた対向部 402 と、発電機能部 401 と対向部 402 を連結するとともに、発電機能部 401 と負極端子 EL (-) を電気的に接続する連結部 403 と、を有して構成されている。ここで、発電機能部 401、対向部 402 及び連結部 403 により囲まれた貫通した空間 SP が、上記燃料パック 200 を結合した際の収納位置となる (図 10 (g) 参照)。

【0094】また、ホルダー部 400 は、燃料パック 200 が空間 SP に装着、収納された状態で、燃料パック 200 の底部 202 が接触する対向部 402 の当接部分の周囲にバネ材等の弾性を有し、中央に孔を有する凸部 404 と、該凸部 404 の孔及び発電モジュール 100 の副生成物供給経路 104 (図 11 参照) を連結する副生成物回収経路 405 と、を備えている。なお、ホルダー部 400 の連結部 403 には、図 10 (e) に示すように、図 10 (a) に示した燃料パック 200 の指標 203 に代えて、又は、指標 203 と併設するように、指標 406 が刻まれた構成を適用するものであってもよい。これにより、ホルダー部 400 に燃料パック 200 を結合した際に、発電用燃料 FL の残量を簡易かつ正確に確認することができる。なお、この場合、連結部 403 は、不透明である方が指標 406 を視認しやすい。

50 【0095】そして、このような構成を有する発電モジ

ジュール 100 (発電機能部 401) は、より具体的には、図 11 に示すように、概略、円柱形状の円周側面に沿って延在する発電部 110 と、円柱状の発電モジュール 100 内部に、各々深さ及び幅がそれぞれ 500  $\mu\text{m}$  以下の燃料流路及び流路内の空間を所定温度に設定する個別の薄膜ヒータ (図示を省略) が形成された水蒸気改質反応部 (水蒸気改質反応炉) 140a、水性シフト反応部 (水性シフト反応炉) 140b 及び選択酸化反応部 (選択酸化反応炉) 140c と、発電機能部 401 の内部にマイクロチップ化されて収納された動作制御部 180 と、発電モジュール 100 の円柱側面から上記発電部 110 の空気極まで貫通し、外部の空気を取り入れる複数の通気孔 (スリット) 130a と、上記空気極側において生成される副生成物 (水等) を液化 (凝縮) して分離回収する分離回収部 102 と、回収した副生成物の一部を水蒸気改質反応部 140a に供給する副生成物供給経路 104 と、円柱上面から上記発電部 110 の燃料極まで貫通し、少なくとも、発電部 110 の燃料極側や水蒸気改質反応部 140a、水性シフト反応部 140b、選択酸化反応部 140c において生成される、非回収物質である副生成物 (二酸化炭素等) を発電機能部 401 の外部に排出する排出孔 106 と、図示を省略した副電源部 170 と、を備えて構成されている。

【0096】水蒸気改質反応部 140a 及び水性シフト反応部 140b は、反応に必要な水として、発電部 110 で生成され、副生成物供給経路 104 を介して供給される水、及び、燃料パック 200 内の発電用燃料 FL に含まれる水の少なくとも一方を利用する。また、燃料パック 200 は、発電部 110 に供給される発電用燃料 FL が充填、封入される燃料封入部 210 と、上記分離回収部 102 により回収された副生成物 (水) を固定的に保持する副生成物回収部 220 と、発電モジュール 100 との結合部分に設けられ、発電用燃料 FL の漏出を防止する燃料供給弁 201a と、回収保持された副生成物 (回収物) の漏出を防止する副生成物取込弁 204 (図 10 参照) と、を有して構成されている。

【0097】このような構成を有する電源システムにおいて、パッケージ PK を剥がした燃料パック 200 をホルダー部 403 の空間 SP1 に装着、収納すると、後述する図 11 に示すように、燃料送出経路となる燃料送出管 406 が燃料パック 200 の燃料送出口 201 に係合して、燃料送出口 201 内に形成され、例えば、バネ等の弾性機構によりで閉止方向に姿勢が強制されている燃料供給弁 201a を押し下げて、燃料パック 200 の漏出防止機能が解除される。これにより、燃料パック 200 の燃料封入部 210 に封入された発電用燃料 FL が、毛細管 201b 内及び燃料送出管 406 内での表面張力により自動的に搬送されて発電モジュール 100 に供給される。なお、燃料パック 200 をホルダー部 403 から取り外すと、燃料供給弁 201a がバネ等の弾性機

構の復元力で元の閉止状態に戻り、内部に封入された発電用燃料 FL が漏れないようになる。

【0098】そして、上述したような発電モジュール 100 における発電動作により、電力とともに生成される副生成物のうち、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は、連結部 403 に設けられた副生成物回収経路 405、対向部 402 に設けられた凸部 404 の孔及び燃料パック 200 の底部 202 に設けられた回収孔 (副生成物取込弁 204) を介して、燃料パック 200 内の副生成物回収部 220 に回収、保持される。したがって、燃料パック 200 の内部には、上記燃料封入部 210 及び副生成物回収部 220 が、例えば、隔壁膜等を介して相互に隔離して設けられ、かつ、双方の容量変化に応じて、上記隔壁膜等が相対的に変形又は移動等するように構成されている。

【0099】これにより、図 8 に示したように、発電モジュール 100 に供給された発電用燃料 FL から燃料改質部 140 において、水素ガスが生成され、発電部 110 において、所定の電力が生成されて充電部 160 に供給、充電 (蓄電) されるとともに、充電部 160 に蓄電されたチャージにより充電される副電源部 170 により、常時燃料制御部 120、温度制御部 150 及び動作制御部 180 に動作電力が供給される。また、本実施例に係る電源システムに所定のデバイス DVC が接続されることにより、充電部 160 あるいは発電部 110 から出力された電力の一部が、発電機能部 401 に設けられた正極端子 EL (+) 及び対向部 402 に設けられた負極端子 EL (-) を介して、デバイス DVC に内蔵されたコントローラ CNT 及び負荷 LD に駆動電力として供給される。

【0100】ここで、電源システムは、図 10 (g) に示すように、燃料パック 200 が空間 SP に収納され、ホルダー部 400 に結合された状態において、例えば、日本国内において市販されている汎用の化学電池 (一次電池又は二次電池) と略同等の外形形状及び寸法を有するように構成することができる。また、このとき、燃料パック 200 が空間 SP に正常に収納された状態で、燃料パック 200 の燃料送出口 201 が、発電機能部 401 側の燃料送出経路 (燃料送出管 406) に良好に係合するとともに、燃料パック 200 がホルダー部 400 から不用意に脱落することを防止するために、燃料パック 200 底部 202 が対向部 402 により適当な圧力で押圧されるように構成されていることが望ましい。

【0101】したがって、本実施例に係る電源システムを、汎用の化学電池と同様に簡易に取り扱うことができ、また、汎用の化学電池と同一又は同等の外形形状及び寸法 (ここでは、円柱形状) を有するとともに、同一又は同等の電気的特性を有する電力を供給することができるので、汎用の化学電池と極めて互換性の高い電源システムを実現することができ、既存の携帯機器等のデバイスの電源として、良好に適用することができる。な

お、上述した実施例及び具体構成例に示した構成は、本発明に係る化学反応装置（マイクロリアクタ）を燃料改質部に適用した電源システムの一例を示したものにすぎず、本発明に係る化学反応装置の適用はこの形態に限定されるものではないことはいうまでもない。

#### 【0102】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る化学反応装置によれば、所定の流路形状を有する溝部が設けられた微小な主基板に、微小な閉止基板を接合することにより構成される反応流路内で、例えば、アルコール系の気体燃料と酸素の混合ガスから水素ガスを生成する化学反応を生じる化学反応装置であって、反応流路に所定の熱量を供給して上記化学反応を促進又は制御する薄膜ヒータと、該薄膜ヒータに電力を供給して所定の熱量を発生させるためのヒータ配線と、を備えた構成において、少なくとも、該薄膜ヒータ及びヒータ配線の形成領域に塗布した保護膜形成材料に対して、本発明特有の平坦化工程、溶剤蒸発工程、膜形成反応工程、焼成工程に対応した温度制御条件に基づいて加熱処理することにより、マイクロリアクタのように、集積回路に比較して積層部の段差が大きく、かつ、平坦化の対象となる領域が広い場合であっても、良好な平坦性を有する保護膜を形成することができる。

【0103】したがって、集積回路等の製造プロセスにおいて確立された、スピコート法による保護膜形成材料の塗布技術や、基板の加熱制御技術（あるいは、保護膜形成材料の乾燥、焼成技術）をそのまま適用しつつ、マイクロリアクタ特有の構成やスケールに対応した、良好な平坦性を有する保護膜を形成することができる有効な製造条件を提示することができる。

【0104】また、マイクロリアクタの表面段差を良好に平坦化することができるので、他の周辺部材への接合や複数のマイクロリアクタ相互の積層化等を行う際に、各構成間の隙の発生を防止して、装置規模の省スペース化や小型化を図ることができるとともに、薄膜ヒータから反応流路以外の領域や空間への熱エネルギーの放出を抑制して、熱伝導効率の高いマイクロリアクタを実現することができる。さらに、保護膜上にさらに配線層等を形成する場合にあっては、当該配線層の膜厚のパラツキや断線等を抑制することができ、信頼性の高いマイクロリアクタを実現することができる。更に、この化学反応装置を、燃料改質型の燃料電池システムにおける燃料改

\* 質部等に良好に適用することができ、燃料電池システムを小型化することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る化学反応装置の一実施形態を示す概略構成図である。

【図2】本実施形態に係る化学反応装置の積層構成を示す要部断面図である。

【図3】本発明に係る化学反応装置の全体の製造方法を示す製造プロセス図である。

10 【図4】本発明に係る化学反応装置の製造方法に適用される保護膜の平坦化方法を示す製造プロセス図である。

【図5】本発明に係る化学反応装置の製造方法に適用される保護膜の乾燥、焼結方法を示す温度制御グラフである。

【図6】本実施形態に係る化学反応装置の製造方法により形成された保護膜の平坦性を示す測定データである。

【図7】本発明に係る化学反応装置の他の実施形態を示す概略構成図である。

20 【図8】本発明に係る化学反応装置の適用が可能な電源システム（燃料電池システム）の要部構成、及び、該電源システムより駆動されるデバイスを示すブロック図である。

【図9】本発明に係る化学反応装置の構成を適用した燃料改質部の具体例を示す概略構成図である。

【図10】上述した電源システムに適用される一実施例の燃料パック及びホルダー部（発電モジュール）の外形状を示す概略構成図である。

【図11】上述した電源システム全体の具体構成例を示す要部構成図である。

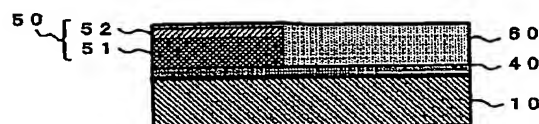
30 【図12】従来技術における化学反応装置（マイクロリアクタの反応流路部）の概略構成を示す図である。

【図13】従来技術における化学反応装置（マイクロリアクタ）に適用される薄膜ヒータ及びヒータ配線を示す要部断面図である。

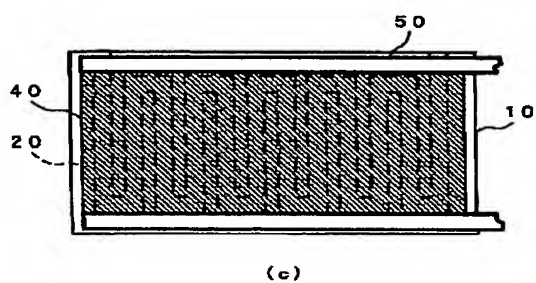
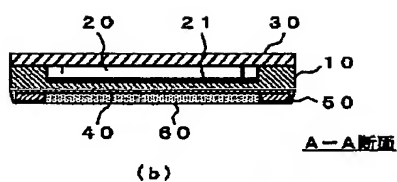
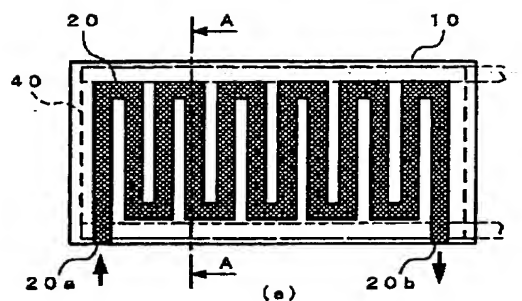
#### 【符号の説明】

10	主基板
20	反応流路
30	閉止基板
40	薄膜ヒータ
40	ヒータ配線
60	保護膜

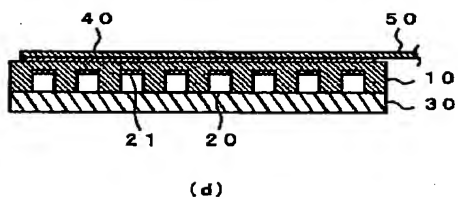
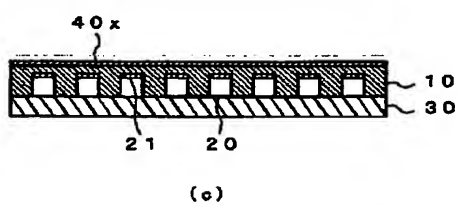
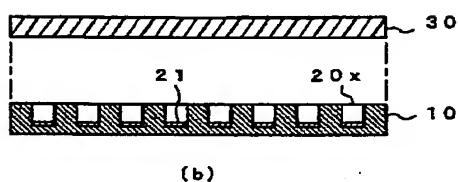
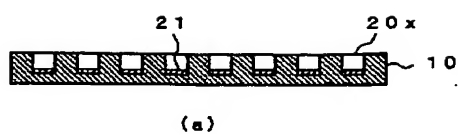
【図2】



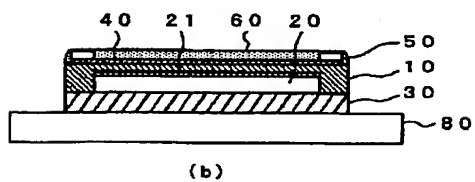
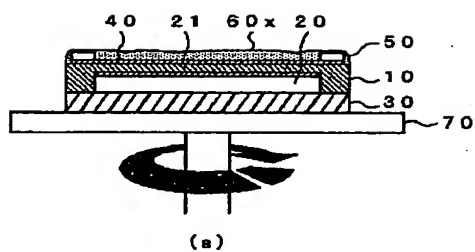
【図1】



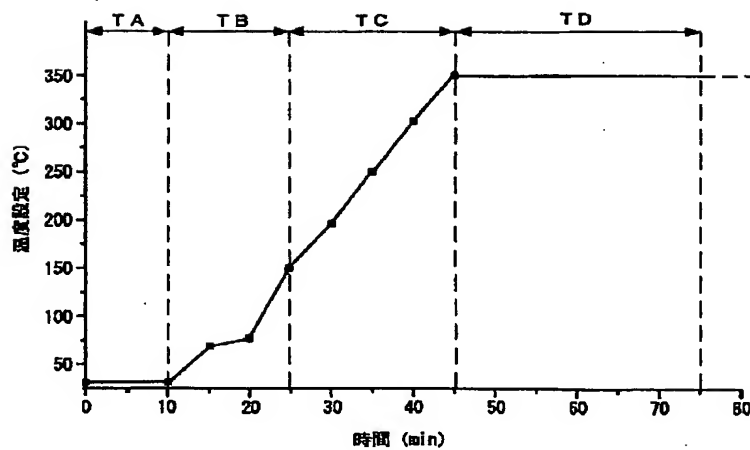
【図3】



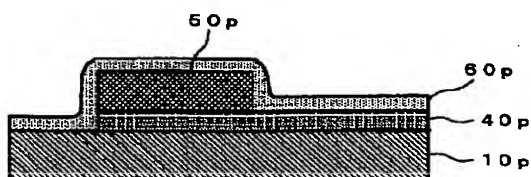
【図4】



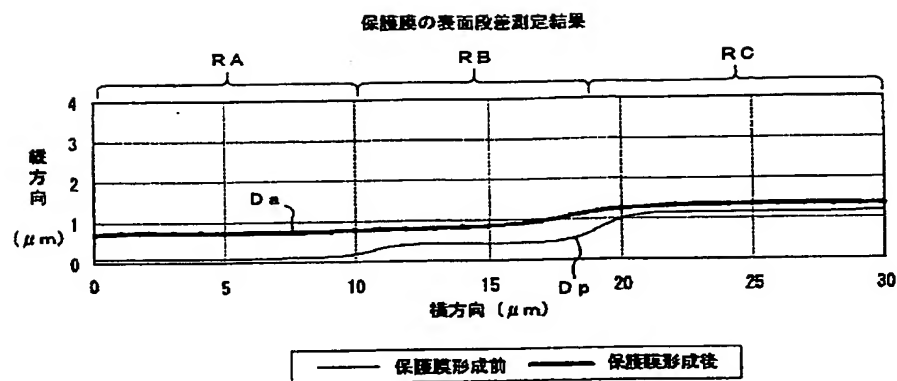
【図5】



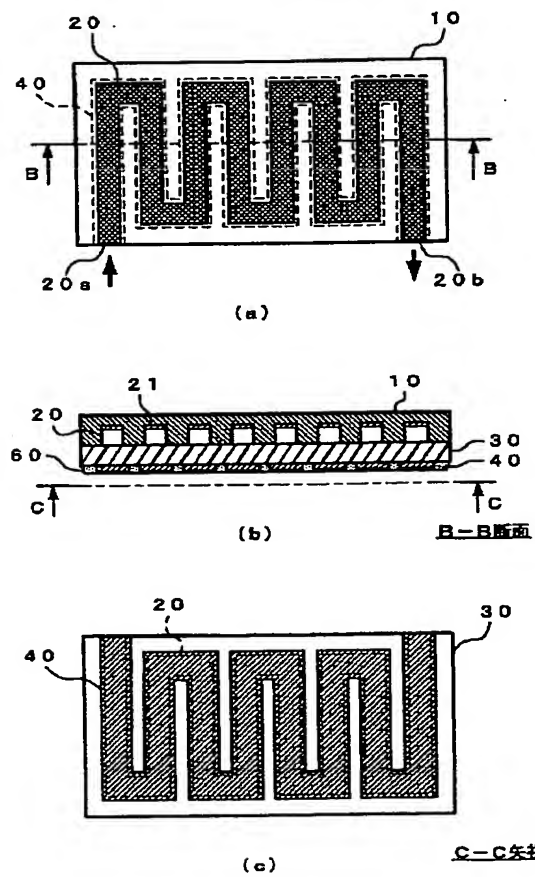
【図13】



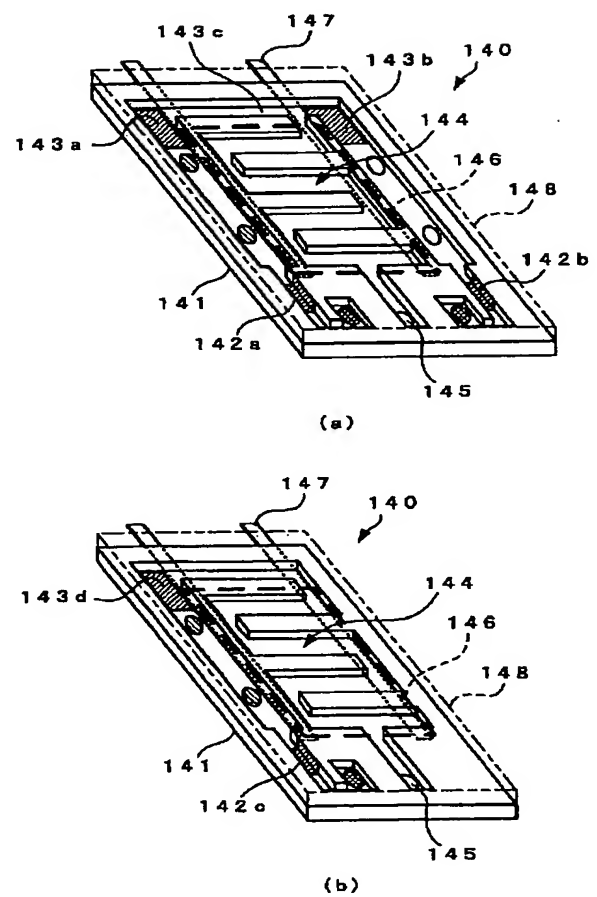
【図6】



【図7】

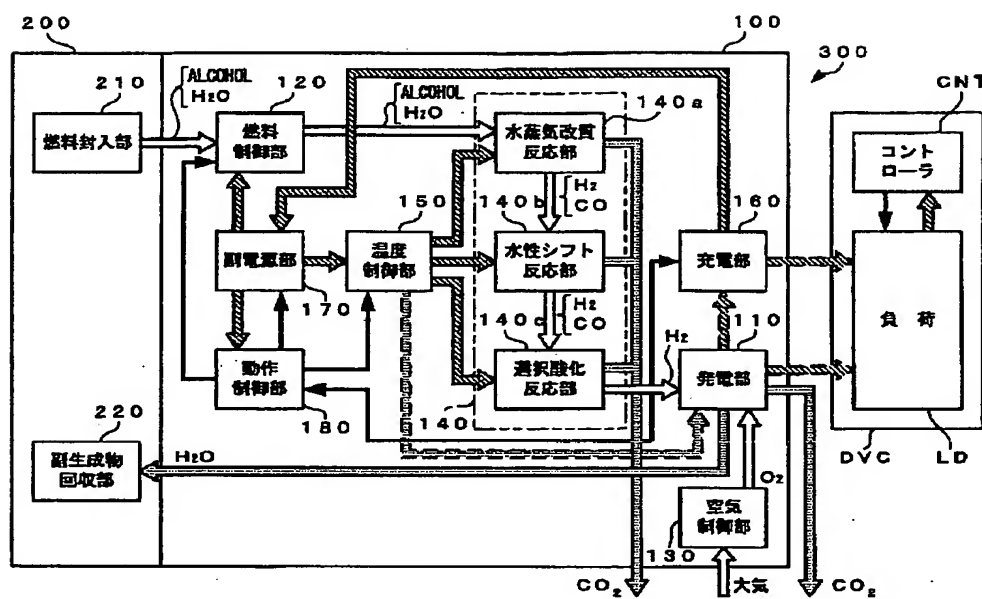


【図9】

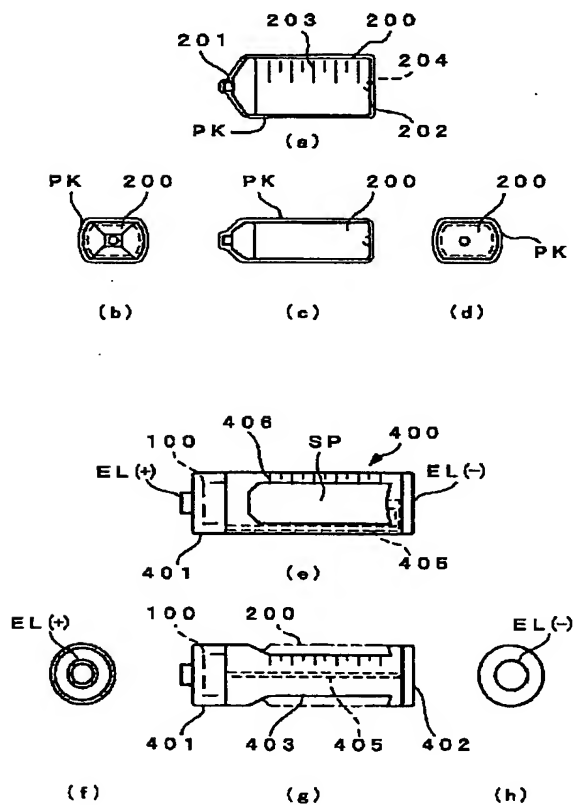




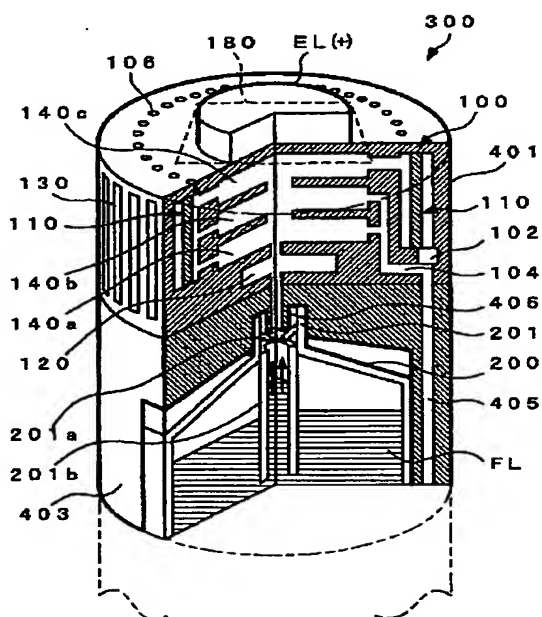
【图8】



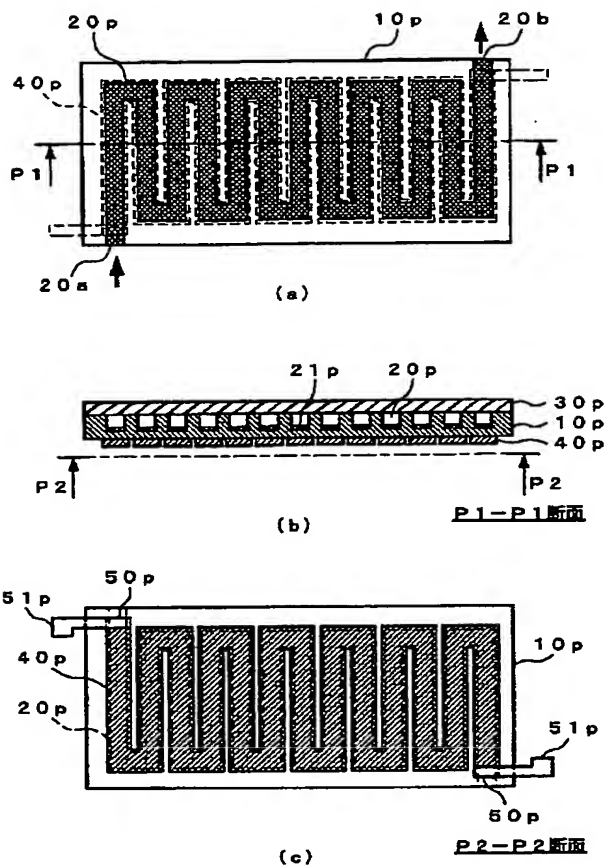
【図 10】



【図 1 1】



【図 12】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G075 AA03 AA13 AA39 AA63 BA05  
 BA06 BB02 BC10 BD12 BD15  
 BD26 CA02 CA51 CA54 DA02  
 DA18 EA05 EB21 EE03 EE13  
 FA12 FB02 FC07 FC11 FC15  
 FC20  
 4G140 EA02 EA06 EA07 EB12 EB48  
 5H026 AA06  
 5H027 AA02 BA01 BA16 BA17